



Des empreintes pédologiques dans les bassins versants et les archives naturelles.

Jérôme Poulenard

► To cite this version:

Jérôme Poulenard. Des empreintes pédologiques dans les bassins versants et les archives naturelles.. Sciences de l'environnement. Université de Savoie, 2011. tel-00736617

HAL Id: tel-00736617

<https://theses.hal.science/tel-00736617>

Submitted on 1 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire présenté
pour l'obtention de
l' Habilitation à Diriger les Recherches

Jérôme Poulenard

**Des empreintes pédologiques
dans les bassins versants
et les archives naturelles.**

Mémoire soutenu le 07 Novembre 2011

Matières en suspension exportées d'un petit bassin versant

Archive stammitique

Archive sédimentaire lacustre

Rapporteurs

Catherine Keller

Christian Valentin

Jérôme Viers

Examineurs

Jean-Marcel Dorioz

Markus Egli

Pierre Faivre

Professeur des Universités

Directeur de Recherche

Professeur des Universités

Directeur de Recherche

Directeur de Recherche

Professeur des Universités

Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III

IRD

Université Paul Sabatier, Toulouse III

INRA

Couverture pédologique
Université de Zurich

Université de Savoie

**Dossier présenté pour
l'Habilitation à Diriger des Recherches**

**Des empreintes pédologiques dans
les bassins versants et les archives
naturelles.**

Jérôme Poulenard

Introduction

Présentation générale

1. Contexte et expériences	9
2. Mise en perspective et résumé des activités de recherches	10
2.1. Les sols des milieux de montagne : pédogenèse, propriétés et dégradation	10
2.2. Empreintes des sols dans les bassins versants et les archives naturelles	11
2.3. Questions émergentes et perspectives de recherche	14
3. Organisation générale du manuscrit	15

Empreintes des sols dans les bassins versants et les archives naturelles : synthèse des travaux

1. Empreintes des sols dans les bassins versants : état de l'art et concepts fondamentaux	21
1.1. Sols et eaux : Emprunts et Empreintes	21
1.1.1. Emprunts des eaux aux sols : ce que les eaux doivent aux sols	21
1.1.2. Empreintes des sols dans les eaux	22
1.2. « Empreintes digitales des sols » à l'échelle bassin versant : intérêt	22
1.2.1. Le bassin versant comme système de transfert	22
1.2.2. Repérage des zones actives de la couverture pédologique	23
1.2.3. Une nouvelle paléopédologie	24
1.3. « Empreintes digitales des sols » : état de l'art	25
1.3.1. « Empreintes digitales de sols » et origine des sédiments	25
1.3.2. « Empreintes digitales de sols » et origine des matières organiques	27
1.3.3. « Empreintes digitales de sols » et paléoenvironnement	28
1.3.4. « Empreintes digitales de sols » et criminalistique	29
1.4. « Empreintes digitales des sols » : conditions nécessaires	30
1.4.1. Capacité de discriminance	30
1.4.2. Lisibilité et capacité de conservation dans le réseau hydrographique	30
1.4.3. Lisibilité et capacité de conservation dans les archives naturelles	31
1.5. « Empreintes digitales des sols » : pédosignatures et pédotraceurs	31
1.6. « Empreintes digitales des sols » : hypothèses de travail et organisation des recherches	31
1.6.1. Schéma général	31
1.6.2. Hypothèses de travail, questions clefs et cadre des études	32
2. Empreintes des sols dans les bassins versants : approches méthodologiques et analytiques à l'échelle des sols	35
2.1. Introduction.	35
2.2. Géochimie organique des sols	35
2.2.1. Introduction	35
2.2.2. Pyrolyse Rock-Eval	36

2.2.3. Signatures spectroscopiques et chromatographiques des matières organiques extractibles à l'eau des sols	43
2.2.4. Résonance Paramagnétique Electronique	51
2. 3. Géochimie minérale	56
2.3.1. Introduction	56
2.3.2. Utilisation des terres rares	56
2.3.3. Utilisation de la géochimie du Phosphore particulaire	62
2.4. Spectroscopie Infrarouge	68
2.4.1. La spectroscopie de reflectance infrarouge	68
2.4.2. Spectroscopie infrarouge et étude des sols	69
2.4.3. Spectroscopie de reflectance Infrarouge à transformée de Fourier (DRIFTS) et pédosignatures	70
2.4. Bilan général sur les pédosignatures à l'échelle du sol	75
3. Empreintes des sols dans les bassins versants : conservation et reconnaissance des pédosignatures dans le réseau hydrographique.	80
3.1. Traçage de l'origine des sédiments : zones sources actives de production de MES	80
3.1.1. Traçage des sources de sédiments dans des petits bassins versants par DRIFTS	80
3.1.2. Traçage géochimique multi-outils des sources de sédiments dans un système sol-BV-Lac (Lac d'Anterne)	94
3.2. Traçage de l'origine des matières organiques dissoutes dans les BV par résonnance paramagnétique électronique	99
3.3. Bilan sur l'utilisation d'empreintes pédologiques pour repérer les Zones Sources Contributives	101
4. Empreintes des sols dans les bassins versants : conservation et reconnaissance des pédosignatures dans les archives naturelles	103
4.1. Introduction	103
4.2. Pédosignatures et sédiments lacustres	104
4.2.1. Travaux préalables	105
4.2.2. Séquences sédimentaires étudiées	105
4.2.3. Principaux résultats	107
4.2.4. Synthèse sur l'histoire des sols sub-alpins pendant l'holocène dans les Alpes du Nord	114
4.2.5. Bilan sur les pédosignatures dans les sédiments lacustres	117
4.3. Pédosignatures et speleothems	118
4.3.1 Travaux préalables	118
4.3.2 Speleothems et RPE	119
4.3.3 Speleothems et HAP	120
4.3.4. Bilan sur l'utilisation de pédosignatures dans les speleothems	122
4.4. Bilan sur l'utilisation de pédosignatures dans les archives naturelles	123
5. Empreintes des sols dans les bassins versants : Conclusions	124

Empreintes des sols dans les bassins versants et les archives naturelles : perspectives de recherche

Introduction 129

1. Des points faibles : compléments à apporter 129

1.1 Echantillonnage des sols et des roches : problèmes de variabilités spatiales	129
1.2. Des efforts à poursuivre sur certaines empreintes	129
1.2.1. Géochimie du P particulière	129
1.2.2. Résonance Paramagnétique Electronique	132
1.2.3. Terres rares et pyrolyse RE : construction d'outils synthétiques	132
1.2.4. Spectroscopie de fluorescence, matières organiques des sols et stalagmites	133

2. Des verrous clés : chantiers prioritaires 133

2.1. Empreintes pédologiques dans les MES des réseaux hydrographiques : tris granulométriques et conservation des signatures	133
2.1.1 Un point fondamental : les tris granulométriques	133
2.1.2 Conservation des signatures dans le réseau	134
2.1.3. Validation croisée avec les méthodes géochimiques utilisant les radioéléments	134
2.1.4. Un projet : traçage de l'origine des MES et des matières organiques associés dans des BV	135
2.2. Empreintes des sols dans les archives naturelles : passage de pédosignatures d'état à des pédosignatures d'usage	135
2.2.1. Nécessité de développer des signatures d'usage des sols	135
2.2.2. Résultats préliminaires sur les biomarqueurs comme pédosignatures d'usages	136
2.2.3. Un projet : reconstitution des types et des usages anciens des sols de montagne dans des archives naturelles	138

3. Vers de nouveaux horizons 139

3.1. Empreintes pédologiques et modélisation des zones sources contributives	139
3.2. Empreintes pédologiques et modélisation des trajectoires d'évolution des sols	139

Curriculum Vitae.

Implication dans l'animation scientifique et pédagogique

1. Animation, Gestion de la Recherche et Transfert 143

1.1. Encadrement, projets et animation scientifique	143
1.1.1. Encadrements de travaux de recherche	143
1.1.2. Programmes de Recherches	144
1.1.3. Animations scientifiques	146
1.2. Activités administratives et d'évaluation scientifique	147
1.2.1. Jurys de thèse	147
1.2.2. Comité de pilotage de thèse	147
1.2.3. Relectures critiques d'articles scientifiques	147
1.2.4. Evaluations de projets scientifiques	148
1.2.5. Expertises et comités scientifiques	148
1.2.6. Jury de recrutement	148
1.2.7. Activités administratives	149
1.3. Vulgarisation scientifique	149

2. Activités pédagogiques _____ **150**

2.1 Activités d'enseignement _____ **150**

2.1.1. Enseignements à l'Université de Savoie _____ 150

2.1.2. Enseignements hors de l'Université de Savoie _____ 150

2.2. Responsabilités administratives liées à l'enseignement _____ **151**

2.2.1. Responsabilité de filière _____ 151

2.2.2. Autres activités liées à l'enseignement _____ 151

Publications et communications scientifiques

Références bibliographiques

Annexes

Introduction
Présentation générale

1. Contexte et expériences

Ce bilan scientifique survient à l'issue de dix années d'exercice à l'Université de Savoie en qualité de Maître de Conférences dont deux années en délégation à l'INRA au sein du Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Ecosystèmes Limniques (CARRTEL).

Recruté en 2001 sur des compétences et un profil de recherche très orientés sur les pédogenèses en zones de montagne, j'ai dû assez fortement réadapter mes activités de recherche du fait de la fusion, en 2003, de l'équipe de sciences du sol de l'Université de Savoie (à laquelle j'étais affecté) avec l'équipe Bassin versant de la station hydrobiologique de l'INRA de Thonon-les-Bains au sein de l'UMR CARRTEL.

Cette équipe de recherche, constituée de pédologues et d'agronomes, au sein d'une unité travaillant sur les lacs, a, dès l'origine, centré ses activités sur les transferts de matières d'origine terrestre susceptibles d'influencer le fonctionnement des systèmes limniques. Pour répondre aux priorités thématiques de l'équipe (définies dans les projets quadriennaux 2003-2006 puis 2007-2010) et compte tenu de mes connaissances et compétences en science des sols, j'ai orienté mes travaux de recherches autour de l'origine pédologique des produits transférés dans les bassins versants.

Compte tenu de l'évolution du système de transfert (diminution des pollutions ponctuelles et probable accroissement des pollutions diffuses) et de l'état des lacs (eutrophisation de très nombreux plans d'eau en France et dans le monde, mais réoligotrophisation des grands lacs alpins), nous avons décidé collectivement au sein de l'équipe, dès 2003, de centrer mes recherches sur les transferts :

- i) de matières en suspension issues de l'érosion des sols (phase porteuse principale du phosphore – élément clef de l'eutrophisation des eaux douces) et
- ii) de matières organiques issues des sols (matières organiques d'origine terrestre pouvant avoir un rôle considérable sur le fonctionnement trophique des lacs – en particulier les lacs oligotrophes ou en réoligotrophisation).

Dans le même temps et dès 2004, j'ai fortement associé mes recherches avec celles de collègues du laboratoire Edytem (Environnements Dynamiques et Territoires de Montagne (Edytem) UMR Université de Savoie – CNRS) travaillant sur les archives environnementales (sédiments lacustres et stalagmites). Cette association repose :

- d'une part sur la proximité géographique et donc sur le fait que cette unité constitue mon environnement scientifique de tous les jours (les chercheurs de l'INRA de Thonon sont à 150 km, les chercheurs d'Edytem sont sur le même campus universitaire au Bourget du Lac)
- d'autre part et surtout sur l'existence de fortes convergences sur les questionnements scientifiques. En effet les travaux menés sur ces archives environnementales mettent en évidence l'importance de l'origine pédologique des produits archivés permettant des reconstitutions paléoenvironnementales (matières organiques pour les stalagmites, érodats de sols pour les sédiments lacustres).

La question du traçage de l'origine pédologique des matières en suspension et des matières organiques s'est donc trouvée au centre de mes activités de recherche depuis 2003 avec à la fois des applications au fonctionnement actuel des bassins versants (recherche de signatures de zones sources contributives) et au fonctionnement passé de la couverture pédologique.

Pour répondre à ces questions, j'ai depuis 2003 :

- posé et développé le concept théorique de pédosignatures utilisables dans les flux actuels et dans les archives
- travaillé sur diverses méthodes analytiques permettant de répondre aux exigences de ces pédosignatures (discriminance, stabilité, conservation...)

- appliqué ce concept et ces méthodologies à l'étude de flux actuels de matières dans des bassins versants
- appliqué ce concept et ces méthodologies à la reconstitution de l'histoire des sols ou des usages des sols

L'état d'avancement et la maturation de ces travaux de recherche justifie aujourd'hui un bilan de ces activités.

Le manuscrit de synthèse qui suit, doit permettre, sur la base de résultats récents, de dresser un bilan des connaissances acquises concernant notamment :

- (i) Le concept de pédosignature
- (ii) Les méthodes analytiques testées pour ces pédosignatures
- (iii) Les applications à l'étude des transferts actuels dans les bassins versants
- (iv) Les applications à l'étude des paléoenvironnements pédologiques dans les Alpes du Nord au cours de l'holocène

Une dernière partie évoquera les développements en cours ou à venir tant au niveau méthodologique (développement autour de biomarqueurs, comparaison avec d'autres approches...) qu'au niveau de l'utilisation de ces pédosignatures (couplage avec des modélisations des Zones Sources Contributives..)

2. Mise en perspective et résumé des activités de recherches

2.1. Les sols des milieux de montagne : pédogenèse, propriétés et dégradation

La première partie de ma carrière de chercheur a été consacrée à l'étude des sols de montagnes de la zone intertropicale. Ces travaux menés dès la fin de mes études agronomiques jusqu'à mon recrutement à l'Université de Savoie ont été réalisés pour l'essentiel dans le cadre de l'IRD.

Les résultats de ces travaux portent :

- sur la dynamique pédogénétique des sols de montagne (Andes, Alpes, Vietnam..)
- sur l'évolution des dynamiques hydro-érosives et sur les facteurs contrôlant les propriétés hydriques après changement d'usage des sols de montagne et notamment des sols sur pyroclastes (étage alpin des Andes, Sierra Madre Occidentale).

L'hypothèse de travail centrale de ces travaux de recherche réside dans l'établissement de **relations entre les dynamiques pédogénétiques (et les constituants des sols qui en résultent) et les comportements hydro-érosifs des sols de montagne fortement ou faiblement soumis à des activités anthropiques**. Cette hypothèse a été en partie validée dans le cadre des travaux menés sur les páramos d'Equateur. En effet les degrés d'avancement dans la pédogenèse andique de sols dérivés de pyroclastes récents contrôlent bien les propriétés hydriques et érosives des sols.

Ces recherches, où l'on considère volontairement le sol à la fois dans sa nature (constituants, pédogenèses, facteurs de formation et d'évolution) et dans ses fonctions (régulation hydrique, production/rétention de sédiments) m'ont permis :

- de développer des connaissances de base sur les sols, les trajectoires pédogénétiques, les constituants organiques et minéraux, les propriétés physiques et les comportements érosifs dans des contextes de changement d'usage
- d'acquérir des compétences en termes analytiques sur un panel de techniques variées (Infra-Rouge, DRX, porosimétrie, simulation de pluies...)

La valorisation de ces travaux est aujourd'hui pour l'essentiel achevée avec des publications scientifiques (A1, A2, A4, A5, A6, A9, A10), des publications de synthèse (C1, C2, C3, C5) et des articles de vulgarisation (cf par exemple D8).

Compte tenu de ce « background initial », du poste occupé (MCF à l'Université de Savoie), des terrains d'études (pour l'essentiel en zone de montagne) et des préoccupations liés à l'enseignement (enseignements réalisés pour une part importante dans des formations de second cycle spécialisées sur le domaine montagnard), **les sols de montagne ont constitué (et constitue toujours) le cadre principal de mes activités**. Si les problématiques et des manières d'aborder ces sols ont évolués (cf infra), il est évident que les questions de pédogenèses et de propriétés des sols de montagne restent une constante de l'ensemble de mes travaux. Dans la plupart des cas, cet aspect constitue le bruit de fond des travaux publiés. Cependant, j'ai pu récemment participer à des travaux en collaboration avec Podwojewski et des collègues de l'UMR BIOEMCO, portant explicitement sur les questions de pédogénèse de montagne en zone tropicale (A21).

2.2. Empreintes des sols dans les bassins versants et les archives naturelles

a) Cadre général : transfert de matières d'origine pédologique dans les bassins versants (BV)

A partir de 2003, et donc de mon intégration dans l'équipe bassin versant du CARRETEL, j'ai réorienté mes activités autour du thème général des transferts de matières des écosystèmes terrestres vers les écosystèmes aquatiques. Il s'agit fondamentalement d'établir des relations entre les fonctionnements des sols des bassins versants et les flux de matières d'origine diffuse qui en sont issus et qui sont susceptibles d'avoir un impact sur le fonctionnement des écosystèmes lacustres.

Après une phase de travaux scientifiques sur les flux polluants ponctuels contribuant à la dégradation des écosystèmes aquatiques, la communauté scientifique s'interroge de plus en plus sur les flux de pollution diffuse. En effet la réduction des pollutions ponctuelles conduit à un réexamen des modes de transfert diffus dans les bassins versants. Or, dans ce cadre, la nature des sols (constituants, pédogenèse, fonctionnements, propriétés), leurs usages et leurs organisations spatiales apparaissent comme fondamentaux pour le contrôle en qualité et en quantité des flux de polluants ou de nutriments d'origine terrestre (Cf B4).

De manière générale et conformément aux objectifs de l'équipe, l'ensemble des travaux vise à répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la nature et le fonctionnement des sources pédologiques de matières transférées ? (*hypothèse de la diversité des zones sources contributives et des modalités d'émission dans l'espace et dans le temps*)
- Quel est le rôle des modes d'occupation des sols et de l'organisation du paysage sur la dynamique de ces Zones Sources Contributives ? (*hypothèse de modifications du signal d'exportation aux divers niveaux d'organisation du système bassin versant dans l'espace et dans le temps*)
- Dans quelle mesure et sous quelles formes ces matières d'origine pédologique transférées dans les bassins versants peuvent être archivées et conservées dans les écosystèmes aquatiques récepteurs ?

Ces questions générales sur le couplage entre écosystèmes aquatiques et terrestres, entre couverture pédologique et transferts hydriques à l'échelle bassin versant se heurtent à **un verrou majeur : la difficulté de reconnaître dans les flux hydriques l'origine pédologique des substances d'intérêt**. En effet si la couverture pédologique est la source d'émission d'un ensemble de substances (minérales et organiques) transférées par les flux hydriques dans les bassins versants, on ignore, dans la plupart des cas, les compartiments de la couverture pédologique dont sont issus ces produits (Collins et Walling, 2004).

b) Les « empreintes digitales de sols » dans les flux hydriques : intérêt

Pourtant, la reconnaissance des sols qui ont contribué à ces flux pourrait s'avérer un indicateur clef du fonctionnement des bassins versants et des sols. Le rôle de certains modes d'occupations des sols dans l'émission de substances particulières et solubles pourrait ainsi être précisé à l'échelle des bassins versants. Ce repérage des zones et des sols actifs dans les bassins versants a un intérêt évident pour les problématiques de gestion des transferts de polluants (Walling et Collins, 2008). Par ailleurs pour un certain nombre de substances, il existe une relation entre l'origine des produits exportés et les propriétés physico-chimiques dans le milieu récepteur. Nous avons ainsi pu montrer que l'origine des matières en suspension conditionne la spéciation du P particulaire qui contrôle elle-même les propriétés d'échange (adsorption/désorption) entre phase particulaire et phase soluble (A13, B5).

Le suivi des « outputs » des sols dans les bassins versants doit également permettre d'étudier, à l'échelle du paysage, la dynamique globale de la couverture pédologique et ses modes de réponses aux modifications des facteurs de formation (climat, usage, végétation....).

De plus, dans un certain nombre de contextes, ces matériaux issus des sols sont piégés dans des archives naturelles (sédiments lacustres et marins, speleothems, sols colluviaux et alluviaux...). L'identification de l'origine pédologique précise de ces produits dans les archives doit alors permettre de reconstituer l'histoire des sols des bassins versants. Or, si de considérables progrès ont été faits ces dernières décades sur la compréhension de l'évolution du climat et de la couverture végétale au cours de l'holocène, force est de constater que l'histoire des sols reste largement méconnue. Pourtant cette méconnaissance de la manière dont les sols ont réagi, dans le passé et sur de longues périodes de temps, à des modifications des facteurs externes (climat, végétation, usage..) constitue un handicap pour prévoir la réaction de la couverture pédologique aux changements actuels.

La possibilité de trouver des « empreintes digitales » des sols (soil fingerprint) susceptibles d'être reconnues dans les flux exportés hors des BV actuels et dans des archives environnementales présente ainsi un fort enjeu.

c) « Empreintes digitales des sols » : pédotraceurs et pédosignatures

Pour pouvoir être utilisé comme traceur pédologique, nous avons défini les propriétés spécifiques que doivent posséder les « empreintes digitales de sols » (F25). Elles doivent ainsi être :

- discriminantes des principaux types de sols, d'horizons ou d'usage des sols,
- stables au cours du transfert dans les sols et dans le réseau hydrographique
- reconnaissables dans un mélange de sources diverses
- conservatives et lisibles dans les eaux et dans des archives environnementales stratigraphiquement organisées et datables (stalagmites, sédiments lacustres, colluvions).

Dans le cadre de nos recherches, nous avons testé :

i) des constituants (organiques et/ou minéraux) qui répondent aux exigences précédentes. On est alors naturellement conduit à éliminer les constituants ubiquistes majoritaires (argiles, minéraux primaires, substances humiques..) qui ne sont pas suffisamment discriminants et à privilégier des constituants secondaires éventuellement mineurs mais discriminants et stables. On a alors des « **pédotraceurs** ». Dans le cadre de nos travaux, deux approches ont été développées pour les pédotraceurs organiques : un suivi des radicaux libres par Résonance Paramagnétique Electronique (dans les phases particulières et solubles) (collaboration avec B. Pepin-Donat) (C8, S2, F16, F20, F23) un suivi de molécules cibles (HAP...) (A11). Pour la phase minérale, nos travaux nous ont conduits à tester l'utilisation du groupe des terres rares (Rare Earth Element : REE), les formes du fer et de l'aluminium et la spéciation du P particulaire (A12)

ii) des « propriétés » caractéristiques pouvant être utilisées comme des signatures. Il s'agit alors de repérer une signature (par exemple spectroscopique) globale et de l'utiliser comme une empreinte sans en chercher la signification directe. Dans ce cadre il importe alors absolument de vérifier si les

critères précédemment décrits sont respectés. On a alors des « **pédosignatures** ». Schaetzl and Anderson (2006) ont utilisé récemment ce terme “environmental pedo-signature” avec la définition suivante: “soil properties associated with a particular type of environmental situation or condition, and thus carry a unique environmental signature”. Nous avons cherché à utiliser en ce sens, le spectre de réflectance diffuse en moyen Infra-Rouge à Transformée de Fourier (DRIFT / Diffuse Reflectance Infra Red Fourier Transform) (**A15, R1**). En effet, l’absorbance dans l’IR est reliée à la présence de groupements fonctionnels organiques et minéraux dont les natures et les rapports d’intensité relative peuvent être considérés comme des empreintes. Cette signature présente donc l’avantage d’être globale et simple à acquérir. Pour la phase organique proprement dite nous avons testé l’utilisation de la pyrolyse RE fluorescence 3D comme signature des matières organiques solubles exportées des sols. Enfin toujours dans la même approche par signature globale, nous nous sommes intéressés aux possibilités d’utiliser les pyrogrammes issus des différentes phases de la pyrolyse RE comme « pédosignatures » (**R3, P1**).

d) Empreintes des sols et fonctionnement actuel de la couverture pédologique

Dans le cadre des opérations de recherches que j’ai menées au cours des dernières années, l’utilisation de ces pédotraceurs et pédosignatures a permis :

- d’établir en utilisant les signatures DRIFT des matières en suspension recueillies sur filtres, des bilans de l’origine (types d’horizons ; types lithologiques ; berge *versus* surface...) des sédiments à l’échelle annuelle dans le petit bassin versant rural de l’Albenche en Savoie (**A15**) et à l’échelle de crues dans le bassin versant de la Galabre dans les Alpes du Sud (**E21, R1**) en collaboration avec des chercheurs du LTHE de Grenoble dans le cadre de l’ANR STREAM. L’utilisation d’une telle méthode spectroscopique couplée à des méthodes d’analyse de type chimiométrique (Partial Least Square) pour tracer l’origine des sédiments constitue une première.
- de préciser en utilisant la signature RPE, l’origine et les modes de transfert de matières organiques dissoutes dans des eaux superficielles du Bassin-versant du Mercube (Haute-Savoie) (**R2, S7**). Cette recherche menée conjointement avec B. Pépin-Donat (CEA) dans le cadre de l’ANRE RPE DYNAMONT constitue également une première.

Plus récemment, et en couplant pédotraceurs organiques (pyrolyse RE ; RPE) et minérales (REE), nous avons (avec les chercheurs sédimentologues d’Edytem) établi la nature des sols contribuant aux flux des matières en suspension entrant dans un lac d’altitude (le lac d’Anterne) (**R3, P1**). Enfin, des travaux sont en cours dans le cadre de l’ANR STREAMS (travaux de N. Gratiot, J ; Nemery ; M. Esteves du LTHE) pour quantifier les sources de sédiments sur des petits bassins versants du BV du barrage de Cointzio (Etat de Michohacan ; Mexique) par DRIFT. Dans ce cas, une comparaison avec les approches basées sur l’utilisation de radioéléments (¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb), plus classique dans le contexte de l’origine des sédiments est en cours en collaboration avec P. Bonte et O. Evrad du LSCE (**P3**).

e) « Empreintes digitales des sols » et fonctionnement passé de la couverture pédologique

La recherche de « pédosignatures » dans des archives environnementales datables en vue de reconstituer l’histoire de la couverture pédologique sur les bassins versants a constitué le deuxième volet de nos études.

Des pédosignatures d’état d’altération des sols (REE) et des pédotraceurs spécifiques des pédogénèses podzolisantes, définies dans des sols actuels (**A12**) ont été recherchés dans des séquences

sédimentaires de deux petits lacs sub-alpins sur substrat cristallin dans le massif de la Maurienne (projet ACI CONSECOL). L'évolution des teneurs de ces empreintes pédologiques dans les enregistrements sédimentaires est très cohérente avec les données issues d'autres types d'enregistrements (pollen, macro-restes, charbons). Une véritable histoire des sols de ces bassins versants a ainsi pu être reconstituée mettant en évidence à la fois les phases de pédogenèse progressive (pédogenèse initiale après déglacement, début d'altération, phase de podzolisation sous forêts sub-alpines de résineux...) et les phases régressives (transformation des sols après changements d'usage (développement du pastoralisme) et événements ponctuels (feux) **(A18)**). Ces travaux ont été menés dans le cadre de la thèse de B. Mourier, encadré conjointement par C. Carcaillet (EPHE), Pierre Faivre et moi-même.

Cette recherche de pédosignatures dans des sédiments lacustres a été poursuivie en collaboration étroite avec F. Arnaud (Edytem) dans le cadre des travaux menés sur le lac d'Anterne (Projet ANR PYGMALION ; Thèse de C. Giguet-Covex). Ici, dans le contexte d'un bassin versant sédimentaire, nous avons pu mettre en évidence la phase de décarbonatation des sols (11 000- 7 000 ans B.P. et de mise en place de sols bruns décarbonatés (calcolsols puis calcisols) puis la phase de déstabilisation des sols (à partir de 4000 BP) avec un changement dans la quantité (augmentation du taux de sédimentation) et de la qualité (sédiments en provenance de sols lithiques peu altérés) des sédiments **(R3)**. Cette recherche interdisciplinaire est construite explicitement sur des études du fonctionnement actuel du BV et des sols **(S6)** et des travaux sur les sédiments lacustres.

Parallèlement, je participe à des recherches sur les transferts d'empreintes pédologiques dans les systèmes karstiques en vue de l'interprétation des signatures organiques issues des sols piégés dans les speleothems (stalagmites essentiellement). Ce travail est mené en étroite association avec Y. Perrette, (EDYTEM), stalagmitologue spécialiste des matières organiques. Dans ce cadre ma responsabilité consiste à contribuer à l'identification de « pédosignatures » organiques circulant dans les eaux d'infiltration. Ce travail repose :

- sur des suivis des flux actuels de matières organiques dans des systèmes pédologiques de milieu karstique afin d'étudier les pédosignatures organiques dissoutes (cf les propriétés des « empreintes pédologiques » : discriminance, conservation...). Récemment et en association avec les chimistes de l'environnement du LCME, des travaux ont conduit à l'ouverture d'un volet sur le rôle des sols dans les flux de polluants organiques persistants (HAP) **(P2)**

- sur l'utilisation de pédosignatures (fluorescence des MO, RPE) et de pédotraceurs (HAP) enregistrés dans des stalagmites. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que l'étude de la matière organique piégée dans des stalagmites de la grotte de Choranche (Vercors) permet des reconstitutions i) de la dynamique d'évolution des sols **(F12 ; F19)** et ii) de certains usages spécifiques des sols (charbonnage...) **(A11)**.

2.3. Questions émergentes et perspectives de recherche

La définition et l'utilisation de signatures pédologiques dans les flux hydriques constituent donc un axe central de mes activités de recherche de ces dernières années. Cette recherche suppose une approche interdisciplinaire forte et donc des relations étroites avec les hydrologues, les sédimentologues, les stalagmitologues, les chimistes de l'environnement. J'ai la volonté de poursuivre dans cette voie de recherche.

Dans l'état d'avancement actuel du concept et de son utilisation dans les sciences environnementales, nous constatons l'existence d'un certain nombre de verrous qui limitent son développement. La stratégie de recherche des années à venir s'inscrit très clairement dans la volonté de lever ces difficultés et de répondre aux questions émergentes sur ce sujet.

- Il s'agit d'établir des relations de nature déterministe entre état pédologique, pédotraceurs et pédosignatures. En effet si des relations statistiques robustes ont pu être établies notamment en utilisant des couplages spectroscopie-chimiométrie, le sens pédologique de ces relations doit être mieux connu et compris. La dynamique des états d'évolution des sols vue à travers

les modifications de la distribution des terres rares (état d'altération) et des familles pyrolitiques (état d'incorporation des MO) doit par exemple être étudiée sur des chronoséquences de référence (séquence de déglacement) et dans des contextes pédologiques et lithologiques variés.

- Il convient de vérifier la conservation des signatures lors des phases de transport et de stockage temporaire dans le réseau hydrographique et de construire des stratégies analytiques et des modèles pour leur étude en mélange en levant la difficulté liée aux tris granulométriques. En effet, même si les études antérieures ont toujours été menées avec le souci d'étudier dans les sols et les sédiments des fractions granulométriques comparables, nous avons repéré que des variations des teneurs en argile même faibles pourraient avoir de très fortes conséquences sur les pédosignatures.
- Il est nécessaire d'étudier la nature (particulaire/soluble/ colloïdale) des flux d'un certain nombre d'éléments géochimiques supports des pédosignatures. C'est en particulier le cas pour les terres rares et pour les radicaux libres utilisés dans la signature RPE.
- Les résultats obtenus sur l'origine (Zones Sources Contributives) des matières en suspension et des flux organiques doivent être d'une part comparés à des sorties de modèles de transferts distribués et d'autre part utilisés pour améliorer la capacité de prédiction des modèles.
- Les « pédosignatures » décrivant l'état d'évolution des sols en termes d'altération et de matières organiques doivent être complétées par des « pédosignatures d'usage » permettant d'identifier les modes d'usages (agriculture, pastoralisme, sylviculture...) des zones sources contributives. Dans ce contexte c'est sans doute l'utilisation de biomarqueurs organiques spécifiques qui doit être envisagée.

3. Organisation générale du manuscrit

Les travaux pour lesquels j'ai tenté, dans ce paragraphe introductif, de broser la trame évolutive, sont présentés plus en détail, illustrés et discutés dans la deuxième partie de ce document. La figure 1 suivante présente l'organisation générale de ce manuscrit.

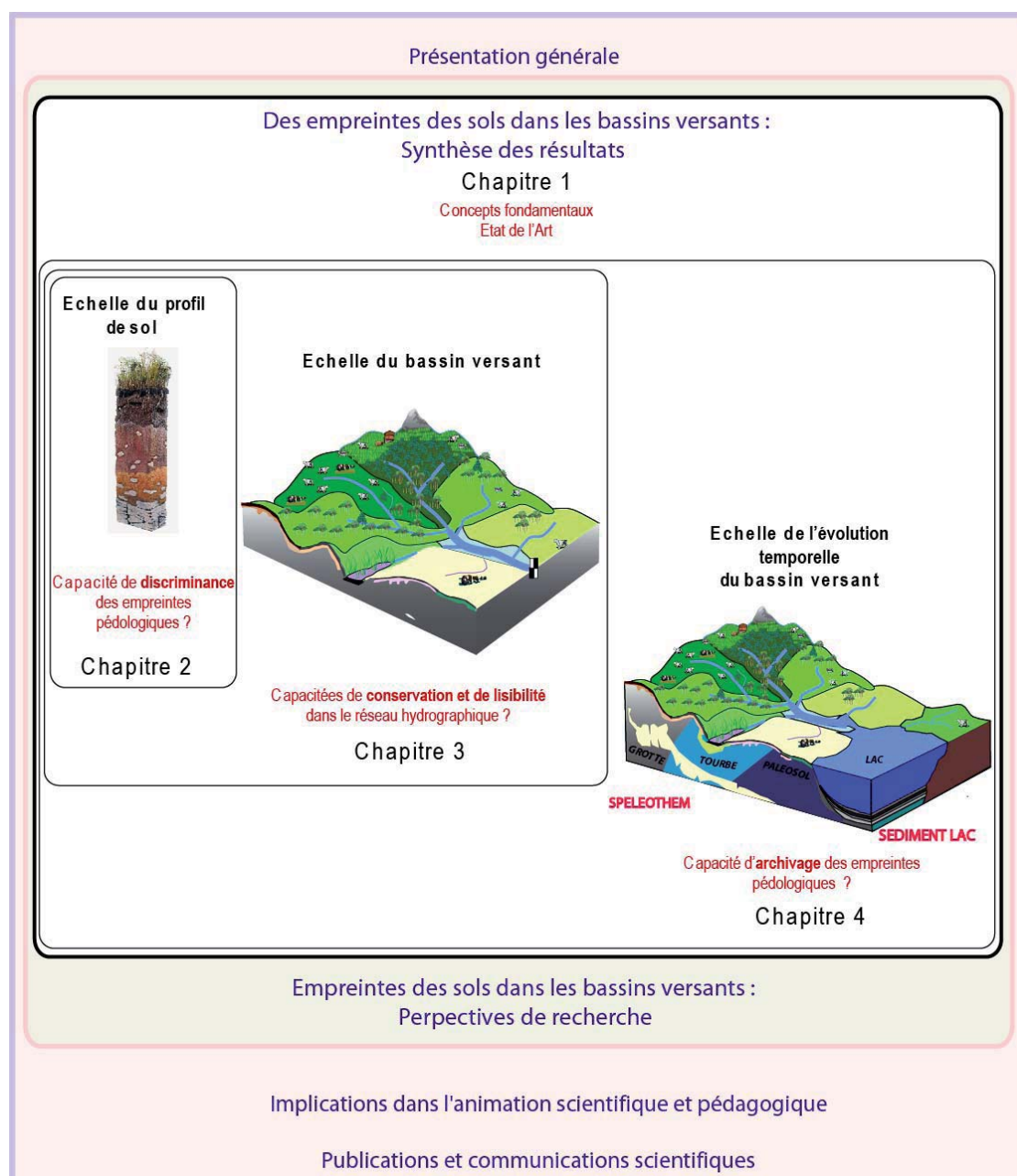


Figure 1. Organisation générale du manuscrit

Le premier chapitre présente le concept général et les questions associées à la notion d'empreintes pédologiques. Il dresse également un état de l'art de l'application de cette notion dans différents champs des sciences de l'environnement. Il ressort de cet examen de la littérature et de la définition des concepts, la nécessité de tester i) le caractère discriminant des empreintes pédologiques, ii) le caractère conservatoire et lisible des empreintes dans le réseau hydrographique, iii) le caractère conservatoire et lisible des empreintes dans les archives naturelles.

L'organisation de la suite du manuscrit découle de ce constat :

- le chapitre 2 est centré sur la question de la capacité de discriminance. Il est donc par nature basé sur la recherche d'approches méthodologiques et analytiques susceptibles de discriminer les « traits pédologiques » d'intérêt. **L'échelle de travail est alors naturellement le pédon et ses horizons constitutifs – 2D**
- le chapitre 3 traite de la conservation et de la lisibilité des empreintes au sein du réseau hydrographique. **L'échelle de travail est alors le bassin versant** (dans notre cas des petits bassins versants de quelques hectares à quelques kilomètres carrés) – **3D**

- le chapitre 4 prend en compte l'évolution temporelle de long terme du bassin versant et de son fonctionnement. Il s'agit en effet ici de tester le caractère archivable des empreintes pédologiques. **L'échelle de travail est donc le bassin versant dans le temps, enregistré dans des archives naturelles** (en fait dans notre cas la période d'étude se limite à l'Holocène)- **4D**

Les limites, difficultés rencontrées et les perspectives de recherches seront présentées et discutées dans une troisième partie de ce manuscrit.

Considérations pratiques préalables

Terrain d'étude

La recherche ici présentée est très dépendante des terrains d'étude sur lesquels les travaux ont été réalisés. Il est donc important que le lecteur puisse disposer de quelques informations de base sur les différents chantiers. Les terrains ayant servi aux différentes phases des travaux sont donc présentés succinctement dans des planches hors-textes placées lors du premier appel au terrain en question et donc pour l'essentiel dans le chapitre 2.

Classification des sols

Dans le texte et les figures, c'est la classification internationale de référence WRB, 2006 qui sera utilisée pour décrire les sols. De la même manière, c'est le guide pour la description des sols, FAO, 2006 qui sera utilisé pour dénommer les horizons.

Dans les planches hors-texte décrivant les différents terrains d'étude, les sols seront également désignés dans le RP, 2008 et la CPCS, 1967.

Publications personnelles de l'auteur

Afin de ne pas alourdir le texte par de trop nombreuses références aux travaux que j'ai publiés, ceux-ci seront présentés en début de chacun des aspects traités.

Le code couleur suivant est alors utilisé :

blanc : publié

gris ; accepté

vert ; soumis

Empreintes des sols dans les bassins versants et les archives naturelles : synthèse des travaux

Chapitre 1.

Empreintes des sols dans les bassins versants : état de l'art et concepts fondamentaux

1.1. Sols et eaux : Emprunts et Empreintes

1.1.1. Emprunts des eaux aux sols : ce que les eaux doivent aux sols

Le point de départ de notre démarche consiste dans l'observation, évidente et perceptible immédiatement (qui s'approche d'ailleurs en ce sens d'un truisme), selon laquelle les eaux météoriques, au contact de la couverture pédologique, se chargent d'une série de substances issues des sols.

Les recherches menées depuis près de 150 ans sur les transferts de matières dans les hydrosystèmes ont permis de mettre en évidence la nature de ces substances d'origine pédologique dans les eaux. Il demeure que pour un ensemble de raisons à la fois conceptuelle et méthodologique, deux stratégies de description de ces produits coexistent.

- une première approche discrimine les produits exportés des sols par les eaux, en fonction de leur configuration ou état physique. On distingue ainsi des substances particulières, des produits en solution et des produits migrant sous forme de colloïdes. Une abondante littérature est consacrée à la définition de ces états et il est hors de propos d'en rendre compte ici. Gardons néanmoins en tête qu'en dépit d'efforts conceptuels renouvelés, les coupures entre ces familles restent très largement opérationnelles ce qui atteste de la continuité entre ces états.
- une seconde approche vise à classer les produits issus des sols dans les eaux en fonction de leur nature chimique. On distingue ainsi les produits minéraux (pour l'essentiel issus des processus d'altération des roches dans les sols), des produits organiques (pour l'essentiel issus des processus de transformation et d'incorporation des biomasses dans les sols ou biomasse tellurique elle-même). Les recherches sur les sols ont montré au cours du XX^e siècle, la formation, dans l'environnement pédologique, d'associations et/ou complexes entre les deux catégories précédentes. Ces produits organo-minéraux, strictement pédologiques, correspondent à des ensembles de nature très divers (chelates organo-métalliques, revêtement organique à la surface d'un phyllosilicates, bactéries fixées sur un constituant minéral primaire...) et restent toujours très difficiles à étudier.

Naturellement, la combinaison de ces deux approches est nécessaire et très fréquemment utilisée. Il est très courant par exemple de distinguer dans les eaux le DOC (Dissolved Organique Carbone) du POC (Particulate Organique Carbone). Cependant pour des raisons analytiques, force est de constater que les « familles intermédiaires » (i.e. d'une part les produits colloïdaux et d'autre part les associations organo-minérales) demeurent très peu étudiées.

Outre une diversité de produits pédologiques transférés par les eaux, il existe de manière évidente, une diversité des modes de transfert avec i) des écoulements superficiels (ruissellement ou écoulement hypodermique) ne mettant en jeu pour l'essentiel que les horizons de surface des sols et ii) des infiltrations verticales ou latérales profondes mettant en jeu l'ensemble de la couverture pédologique. Dans les deux cas, ces transferts peuvent être rapides (ruissellement, écoulement préférentiel) ou lents, ce qui suppose des cinétiques d'échanges sols/eaux extrêmement variées.

1.1.2. Empreintes des sols dans les eaux

Parmi les substances ainsi arrachées aux sols par les eaux, il existe toute une série de produits (en solution et particulaires, organiques et minéraux) qui peuvent être considérés comme ubiquistes et qui ne portent pas en eux-mêmes d'informations sur leur origine ou le contexte pédologique de leur formation. Un ion nitrate, un quartz ou une fraction de lignine, exportés d'un sol ont de fortes chances d'être très semblables aux mêmes éléments exportés d'un sol voisin ayant pourtant une autre dynamique.

Il existe en revanche des constituants pédologiques, transférés aux eaux, qui sont spécifiques du volume pédologique mis en jeu. Au sein même de cet ensemble, nous posons l'hypothèse qu'il existe des corps stables (qui donc ne seront plus modifiés hors du sol) permettant de révéler la nature ou le fonctionnement du sol dont ils sont issus.

Dans un autre contexte, celui de la criminalistique – sur lequel nous reviendrons – ce que nous venons d'évoquer est connu sous l'appellation de « Principe de Locard ». On doit en effet à Edmond Locard, père de la police scientifique, le principe exposé en 1910 selon lequel

- i) « tout contact laisse une trace »
- ii) « il existe des traces persistantes »
- iii) « il existe des traces pertinentes »

En langage moderne et appliqué à l'objet qui nous préoccupe, **nous posons l'hypothèse de l'existence de « traceurs pédologiques » permettant de reconnaître, hors des sols, les sols mis en jeu lors de transferts.**

Cette hypothèse repose sur trois principes :

- i) **principe de transfert** : lors d'un contact entre les eaux météoriques et un volume pédologique, il existe des transferts de matières entre le sol et l'eau
- ii) **principe de conservation** : une part des matières ainsi transférée est conservée dans le système aquatique
- iii) **principe de discriminance** : une part des « traces » conservées est pertinente pour discriminer les volumes pédologiques qui ont été mis en jeu lors du transfert

Evidemment, le cœur de notre problématique revient alors à repérer les « empreintes pédologiques » dans les eaux. L'utilisation classique du terme « empreinte digitale » (en anglais fingerprint) pour ces traçages de l'origine des matières dans l'environnement met bien en évidence la parenté de notre approche avec celle de la recherche d'indices et de traces criminelles.

Cependant, si l'intérêt du repérage d'indices et d'empreintes permettant d'apporter la preuve d'une culpabilité est évident quand il s'agit de crime, il n'en est pas de même pour ce qui concerne, l'empreinte pédologique.

Il nous faut alors répondre à la question suivante : à quoi peut bien servir l'existence d'empreintes pédologiques dans les eaux ?

1.2. « Empreintes digitales des sols » à l'échelle bassin versant : intérêt

1.2.1. Le bassin versant comme système de transfert

Notre problématique (repérage d'empreintes pédologiques transférées dans le réseau hydrographique) place, par nature, **le transfert de matière entre sol et réseau hydrographique au centre de notre démarche**. Bien que le principe évoqué plus haut puisse s'appliquer à différentes échelles (horizon, pédon, versant, petit bassin versant ou grand bassin versant), nous n'avons travaillé, ici, qu'à l'échelle du petit bassin versant. Nous considérons ici comme petits bassins versants, des

espaces du territoire organisés par un réseau hydrologique (de surface ou souterrain) d'une surface allant de quelques hectares à quelques dizaines de km².

Dans notre démarche, et reprenant ici la cadre conceptuel élaboré notamment par JM Dorioz (Dorioz et al., 1989; Cassell et al., 1998; Wang et al., 2004; DORIOZ et POULENARD, 2007) le bassin versant n'est pas considéré seulement comme un espace géographique support des transferts. Il est aussi vu comme un ensemble présentant, à différentes échelles, une « pédodiversité ». Cette « pédodiversité » est selon les cas étudiée de nature diverse :

- il peut s'agir d'une diversité purement pédogénétique avec des sols qui diffèrent par leurs types et/ou leur état d'évolution dans une pédogenèse
- il peut s'agir d'une diversité de volumes pédologiques ou d'horizons
- il peut s'agir d'une diversité d'usages de sols

Cette « pédodiversité » est donc le siège de productions d'empreintes variées, réparties dans un territoire et susceptibles d'interférer plus ou moins avec les écoulements d'eau. Les conditions qui déterminent ces interactions entre les écoulements et la production de traceurs pédologiques dépendent d'une triple dynamique :

- celle qui préside à l'élaboration de ces stocks de pédotraceurs dans les sols
- celle du fonctionnement hydrique des sols qui conditionne l'époque, les lieux et les modalités (ruissellement..) du transfert initial de ces stocks (passage sols-eaux ou émission)
- celle du transport vers et dans le réseau hydrographique

De manière générale, le bassin versant, sa couverture pédologique, ses écosystèmes terrestres et ses usages, sont donc considérés comme un « système de transfert » hiérarchisé de matières. Les exportations des différentes pédosignatures peuvent être considérées comme des révélateurs, des témoins, du fonctionnement de ce système. **Le suivi de ces signatures de sorties dans les bassins versants (outputs) doit donc permettre d'étudier, à l'échelle du paysage, la dynamique globale de la couverture pédologique, ses modes de réponses aux modifications des facteurs de formation (climat, usage, végétation...), les modifications du système de transfert.**

1.2.2. Repérage des zones actives de la couverture pédologique

Il est bien connu que les matières (solubles et particulières ; organiques, minérales et organo-minérales) ne sont pas générées par l'ensemble des surfaces d'un bassin versant mais au contraire résultent du fonctionnement d'espace très limité (« **Zones Sources Contributives** » ou **Critical Source Area**). Ces dernières correspondent à des portions d'espace où, à un moment particulier, coïncident des phénomènes d'émission et de transfert. Or que ce soit pour la production de la phase particulière minérale (production de sédiments) ou de la phase organique dissoute et particulière (production de matières organiques), il s'avère très délicat de définir, repérer et délimiter par des méthodes classiques (bilan de flux, suivi de BV, modélisation....) ces Zones Sources Contributives ou Critiques ZSC (A.L. Collins et Walling, 2004).

Dans le cadre de la **production sédimentaire** (et des phénomènes qui lui sont liés à l'échelle bassin versant : phénomènes érosifs, pertes de terres, remplissage des barrages, effet sur les habitats et les organismes aquatiques, colmatage des frayères, cotransport de polluant, eutrophisation,), le repérage des zones sensibles produisant les sédiments s'impose nécessairement (Walling et A.L. Collins, 2008) :

- pour la compréhension du couplage production/transport/dépôt
- pour la réalisation de bilan pour discriminer par exemple ce qui provient de l'érosion hiérarchisée de ce qui provient de l'érosion laminaire
- pour l'amélioration des modèles d'érosion
- pour le pilotage opérationnel de bassins versants

Le **transfert de matières organiques** entre écosystème terrestre et aquatique est aujourd'hui au cœur d'une série de questions relevant pour une part du champ global de la biogéochimie du carbone à l'échelle globale (Syvitski et al., 2005) et d'autre part de problématiques plus locale liées i) à l'augmentation constatée du flux actuel de DOC dans les cours d'eau et les lacs (Imai et al., 2001) ii) au transport associé de polluants (polluants organiques persistants notamment). Plus encore que pour la production de sédiments, il existe un déficit de méthodes pour connaître l'origine des flux organiques dans un bassin versant. Or il semblerait qu'une des propriétés clés de cette matière organique transférée (sa biodégradabilité contrôlant donc son devenir) soit conditionnée par son origine. L'utilisation de pedotraceurs permettant de révéler l'origine des flux de matières organiques circulant dans les bassins versants pourrait, de façon certaine, contribuer aux progrès scientifiques sur ces questions d'importance.

Le repérage, la délimitation et la description du fonctionnement de ces ZSC sont des enjeux de recherches mobilisant la communauté scientifique impliquée dans les **problématiques de pollutions diffuses** notamment agricole (Haygarth et al., 2005). En effet, après les efforts considérables consentis pour limiter les pollutions ponctuelles, il s'agit aujourd'hui de mieux prendre en compte (pour pouvoir mieux les traiter) les pollutions diffuses. Or si pendant longtemps celles-ci étaient considérées comme provenant de l'ensemble des bassins versants, il est apparu évident, qu'en fait les zones assurant le flux de polluants étaient limitées. Pouvoir disposer d'empreintes pédologiques permettant de repérer les zones contribuant aux flux de ces matières polluantes permettrait ainsi le repérage des points chauds de production de polluants. Il est important de préciser ici que ces « hots spots », sont des éléments de la pédodiversité le plus souvent au croisement entre un type et un usage des sols. Les conséquences tant sur le plan scientifique que sur le plan de la gestion des bassins versants sont évidemment importantes.

Au bilan, le repérage des empreintes pédologiques dans les eaux doit permettre de repérer les zones actives (en terme de production de matières) de la couverture pédologique et ainsi **i) d'améliorer la connaissance du système de transfert actuel entre écosystèmes terrestres et aquatiques ii) de contribuer à une gestion différenciée des espaces au sein des bassins versants.**

1.2.3. Une nouvelle paléopédologie

Dans son roman « Lolita » paru en 1955, Vladimir Nabokov, précisant la généalogie de son personnage principal écrivait : «...petite-fille de deux clergymen du Dorset, experts en disciplines obscures : la paléopédologie pour l'un et les harpes éoliennes pour l'autre ». On le voit, la paléopédologie est donc depuis longtemps l'archétype même de la « discipline obscure » (obscurité recouvrant ici à la fois le sens de discipline sombre et ardue et de discipline à l'inutilité manifeste).

Un demi-siècle plus tard, la paléopédologie apparaîtrait vraisemblablement, à l'homme de la rue, toujours aussi obscure. Pourtant, dans le même temps, les sciences des « paléo-environnements » ont pris un essor considérable. Tout le monde est persuadé de l'intérêt de la reconstitution des paléoclimats ou des cortèges de végétation du passé. Tel n'est pas le cas au sujet de la reconstitution des sols du passé. Pourtant les exemples d'études paléopédologiques démontrent l'immense intérêt de cette approche tant pour les spécialistes des autres composantes des écosystèmes passés que pour les pédologues (Retallack, 2008).

Pour les premiers, la position d'interface du sol entre atmosphère, biosphère, hydrosphère et lithosphère en fait le chaînon (souvent manquant) entre climat, végétation, érosion et activités humaines du passé. Les rythmes pédologiques expliquent souvent les décalages entre les dynamiques constatées ou des hystérèses (par exemple dans la réponse de systèmes aux oscillations climatiques).

Pour les seconds, les études paléopédologiques permettent d'accéder à l'élément le plus difficile à appréhender parmi les facteurs de formation des sols : le temps. En effet, les cinétiques, les vitesses, les pas de temps et les durées des principaux processus pédologiques restent mal connus (Bockheim, 1980; Birkeland, 1984b; Birkeland, 1984a; Schaetzl et S. Anderson, 2005). On a, de plus, toujours des

difficultés à appréhender dans l'évolution des sols ce qui résulte de processus lents et progressifs et ce qui résulte de changements drastiques brutaux.

En dépit des incontestables réussites de la paléopédologie, une des difficultés majeures de la discipline réside dans l'objet même sur lequel elle repose : les paléosols. En effet, elle est donc limitée aux contextes dans lesquels des sols peuvent être recouverts et fossilisés. Ces contextes sont relativement nombreux (milieux volcaniques, terrasses alluviales, dépôts éoliens...) mais toujours assez spécifiques. Il n'y a donc pas dans tous les cas des paléosols susceptibles de décrire l'histoire des sols. Le deuxième handicap provient de la difficulté à dater les sols et de l'existence de discontinuités. Dater un paléosol (comme un sol actuel) est toujours une entreprise délicate puisque par définition un sol n'est pas un objet organisé stratigraphiquement (en dehors même du brassage et des transferts internes de matières inhérents à la formation des sols ; dans un sol théorique non brassé les constituants minéraux les plus âgés sont en haut, alors que les constituants organiques les plus âgés sont en bas).

Une autre manière de dire la même chose consiste à remarquer que quand les paléobotanistes, paléohydrologues et paléoclimatologues comparent des informations sur des séquences temporelles à haute résolution (car acquises sur les mêmes objets datés), les paléopédologues sont absents.

Or un grand nombre des objets supports de ces travaux paléoenvironnementaux (sédiments lacustres ou marins, stalagmites) reçoivent (et souvent en abondance) des substances issues de la couverture pédologique (particules minérales, organiques et organo-minérales dans les cas des enregistrements sédimentaires ; matières organiques dissoutes ou particulières dans le cas des stalagmites). La reconnaissance de la nature (type, volume, usage...) des sols dont sont issus ces produits dans ces archives environnementales doit donc permettre de reconstituer une histoire des sols du bassin versant, laquelle histoire pourrait être directement comparable aux autres informations acquises sur les mêmes archives.

L'utilisation d'« empreintes pédologiques » dans les archives environnementales doit donc contribuer à compléter la paléopédologie classique sur paléosols.

1.3. « Empreintes digitales des sols » : état de l'art

1.3.1. « Empreintes digitales de sols » et origine des sédiments

La reconnaissance de l'origine des sédiments dans les flux de matières en suspension constitue, à n'en pas douter, la base du développement de notre méthode. Dès les années 70 et devant i) le besoin d'informations sur les sources de sédiments et ii) le manque de techniques opérationnelles pour accéder à cette information, des chercheurs ont commencé à tenter de quantifier l'origine par une approche basée sur le « traçage de sources » (source tracing) (Klages et al., 1975; Wall et al., 1976; Walling et Peart, 1979). A cette époque, l'idée est d'utiliser des constituants (notamment minéraux) ou des propriétés physiques (magnétisme) qui différencient les principaux matériaux et de les comparer aux mêmes informations dans les sédiments en suspension. L'intérêt de cette approche est apparu immédiatement et les premiers travaux sur ces sujets ont vite été publiés dans les grandes revues scientifiques généralistes (Walling et Peart, 1979).

Dans les années qui ont suivi (soit pendant les années 80 et 90), les travaux sur cette approche ont porté essentiellement sur la recherche de nouveaux « traceurs » pertinents pour discriminer les sources. Des chercheurs ont ainsi montrés l'utilisation possible de la couleur (Grimshaw et Lewin, 1980), des pollens (Brown, 1985), de signatures isotopiques (Douglas et al., 1995). Un progrès décisif quant à une utilisation généralisée de cette technique de traçage eut lieu avec le développement progressif de l'utilisation de radioéléments (^{137}Cs , ^{210}Pb , ^7Be) comme traceurs (Peart et Walling, 1983; He et Owens, 1995; Wallbrink et al., 1999). Ces radioéléments se sont en effet montrés particulièrement efficaces pour distinguer les sources de surface des sources de subsurfaces, les sols cultivés des sols non cultivés...

Un pas décisif a été réalisé au cours des années 90 avec le développement de véritables modèles de mélange pour quantifier les proportions des différentes sources mobilisées (Walden et al., 1997; Collins et al., 1997). Ce passage à une approche quantitative eu pour conséquence, le développement d'une stratégie de choix des traceurs à utiliser (Collins et Walling, 2002) et peu à peu la formalisation d'une véritable méthode utilisant des combinaisons de traceurs : l'approche par empreintes multiples (« composite fingerprinting approach »).

Cette méthode a été peu à peu affinée sur les aspects statistiques (Collins et Walling, 2004; Walling et al., 2008; Collins et Anthony, 2008; Collins, Walling, et al., 2010; Collins, Zhang, et al., 2010) et sur la prise en compte des tris granulométriques qui pouvaient constituer un biais important (Horowitz et al., 1989; Owens et al., 2005).

Cette approche consiste fondamentalement à comparer une signature chimique entre des sources et des échantillons de MES (Figure 2). La signature chimique à utiliser est constituée d'une série d'éléments chimiques et/ou de radioéléments sélectionnés sur la base d'une approche statistique de leur capacité à discriminer les sources (test de Kruskal-Wallis H-test). Une fois les quelques éléments discriminants sélectionnés, un modèle de mélange multivarié est appliqué pour donner les proportions des différentes sources (Collins et Walling, 2002).

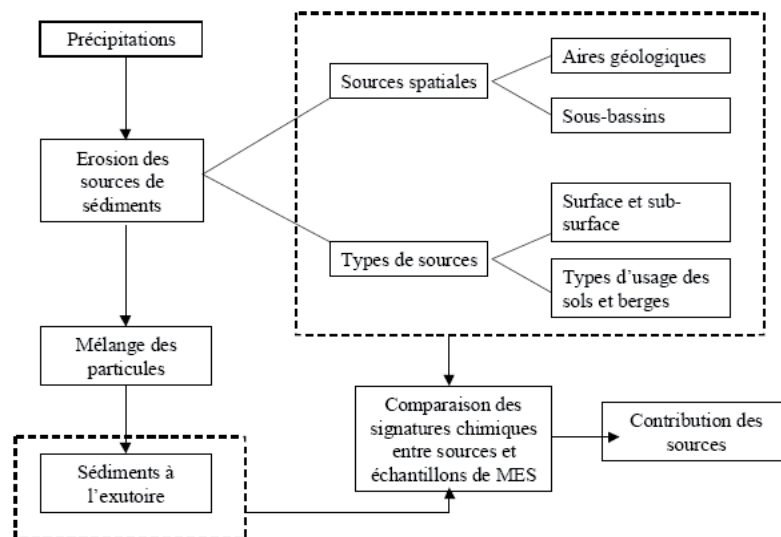


Figure 2. Cadre général du traçage des sources par reconnaissance d'empreintes digitales (Fingerprinting approach) – D'après Collins et Walling, 2002

Cette procédure de traçage de l'origine des sédiments a maintenant été appliquée sur un assez grand nombre de bassins et dans des contextes diversifiés (bassins-versants de toutes tailles, bassins versants ruraux et urbains, en zone tempérée et en zone tropicale...) (cf par exemple (Hillier, 2001; Walling et al., 2002; Minella et al., 2008; Foster et al., 2007).

La figure 2 (issue de Collins et Walling, 2002) met bien en évidence le type d'informations qui est recherché par cette approche. On cherche en fait à discriminer des sources spatiales (soit géologiques, soit des sous-bassins) ou des types de sources (surface versus sub-surface, types d'usage des sols, berges...). En complément, la recherche des proportions de sédiments en provenance de sources primaires (versant) et de sources secondaires (stock temporaire de versants ou dans le réseau hydrographique) est souvent un des objectifs de ces recherches.

On constate donc que le sol (diversité verticale et spatiale, organisation dans les bassins versants, type et pédogenèse...), n'est jamais explicitement recherché. On peut cependant en tirer des éléments clés pour notre propre démarche :

- le concept d'empreintes (fingerprint) à comparer entre sols et éléments transférés dans le réseau hydrographique
- l'existence de signatures pédologiques à base géochimique stables et discriminantes

1.3.2. « Empreintes digitales de sols » et origine des matières organiques

Il n'existe pas, concernant le traçage de l'origine des matières organiques, d'équivalent de ce que nous venons de voir pour les sédiments. Même si il existe (cf infra) de nombreux travaux sur la recherche des sources de MO, le terme « fingerprinting » n'est par exemple jamais utilisé. Cela est évidemment lié aux réactivités chimique et biologique des matières organiques dans l'environnement qui conduisent à donner un caractère non-conservatif à l'essentiel des matières organiques transférés.

Dans les très nombreux travaux menés sur la caractérisation des matières organiques (dissoutes et particulaires) circulant dans les bassins versants et/ou s'archivant dans les sédiments et stalagmites, la question de l'origine de ces matières organiques est souvent posée soit implicitement (cf par exemple (Maurice et al., 2002a), soit explicitement (cf par exemple Meyers et Ishiwatari, 1993; Benner et Opsahl, 2001; Onstad et al., 2000; Murphy et al., 2008). Il convient cependant ici de préciser que les termes source ou origine sont souvent en fait ici limités à la question de savoir si les matières organiques sont d'origine terrestre (allochtones pour le réseau hydrographique) ou aquatiques (autochtones pour le réseau hydrographique).

Cette question fondamentale est le plus souvent abordée dans le milieu aquatique en recherchant des propriétés spectroscopiques capables de discriminer ces deux grandes origines. Une première voie a consisté à utiliser la spectroscopie UV/Visible (et les indices qui en découlent : SUVA, E4/E6) comme indicateurs d'origine (Helms et al., 2008). Cependant depuis une dizaine d'années, la communauté scientifique s'est surtout penchée sur l'utilisation des propriétés de fluorescence des matières organiques pour distinguer production autochtone et apports allochtones (Zsolnay et al., 1999; Parlanti, et al., 2000; Baker et Lamont-Black, 2001; Stedmon et al., 2003; Murphy et al., 2008; Bagtho et al., 2010).

Parallèlement à ces travaux, deux grandes approches ont été développées pour répondre à des questions plus précises quant à l'origine des matières organiques : une approche utilisant les isotopes du carbone, une approche utilisant des biomarqueurs. Dans les deux cas, l'idée est de pouvoir utiliser des constituants ou des signatures isotopiques plus stables dans l'environnement que les constituants organiques dominants.

La première approche est basée sur le constat que la signature isotopique du carbone organique des sols est le résultat de la nature des matériaux initiaux (Agren et al., 1996)), de son degré de décomposition (Blair et al., 1985) et de la nature des agents biologiques acteurs de la décomposition (Andrews et al., 2000). La composition isotopique du carbone organique dissous et particulaire peut donc être utilisée pour identifier, dans un bassin versant, les sources de MO (Raymond et Bauer, 2001)). Bien que très séduisante, cette approche s'est avérée en fait extrêmement complexe de par l'existence de fractionnements isotopiques variés dans l'ensemble des compartiments du système de transfert. Il convient de noter cependant l'efficacité de cette approche à l'échelle du sol (Millard et al., 2010; De Troyer et al., 2010) ou pour la reconnaissance de l'origine des MO dans les stalagmites (Genty et al., 2001) par exemple). A l'échelle bassin versant, des auteurs (Kaiser et al., 2001; Amiotte-Suchet et al., 2007))ont mis en évidence la possibilité de distinguer les productions sous forêts de feuillus des productions de MO sous résineux. Enfin, cette approche isotopique est très fréquemment utilisée pour connaître le devenir des MO dans les réseaux trophiques aquatiques ((J.J. Cole et al., 2006; Perga et Gerdeaux, 2003; Perga et al., 2006)).

La seconde approche, développée en particulier pour l'étude des sédiments lacustres et marins, consiste à rechercher des marqueurs moléculaires stables, témoins de l'origine des matières organiques. Depuis longtemps (Cf Meyers et Ishiwatari, 1993), l'essentiel des travaux porte sur la fraction lipidique (lipid biomarkers) et en particulier, les stérols et les n-alkanes. Un très grand nombre de travaux récents porte sur l'utilisation de ces familles à la fois comme indicateurs de sources mais également comme indicateurs de transformations diagénétiques des MO dans les sédiments (Dunn et al., 2008; Loh et al., 2008; Y. Lu et Meyers, 2009; Stadnitskaia et al., 2008; Volkman et al., 2008).

Au bilan, et comme pour le cas des sédiments, nous relevons que si des recherches sur la constitution d'empreintes pédologiques de l'origine des matières organiques n'existe pas en tant que tel, un certain nombre d'outils analytiques et conceptuels sont déjà opérants.

1.3.3. « Empreintes digitales de sols » et paléoenvironnement

La paléopédologie basée sur l'étude des paléosols a longtemps été qualitative. Il s'agissait de reconnaître dans des paléosols, des caractéristiques (ou pedofacies) propres à un environnement pédologique spécifique actuel (analogue actuel) (Kraus, 1999 pour une revue). Les méthodes employées alors (notamment micromorphologiques) ne sont que très rarement applicables quand il s'agit de reconnaître un sol en dehors des sols. En effet, l'organisation structurale est ici un des premiers éléments de reconnaissance. Or dans une très large mesure, cette organisation structurale est détruite quand les éléments issus des sols circulent dans les bassins versants. Toutefois, depuis une dizaine d'années et suivant en cela les autres sciences des paléoenvironnements, la paléopédologie passe progressivement à une phase quantitative (Sheldon et Tabor, 2009). L'objectif devient alors de trouver dans des paléosols, des indicateurs (proxy) permettant des reconstructions quantitatives des paléoenvironnements et en particulier des paléoclimats. On cherche ainsi à reconstituer des paléotempératures, des paléo-précipitations à partir de critères pédologiques dans les paléosols. Sheldon et Tabor (2009) ont récemment recensé de manière quasi exhaustive ces tentatives. Les travaux évoqués par ces auteurs ont des objectifs ou des cadres qui ne sont pas en rapport avec les nôtres. Cependant, ils sont basés sur l'existence de relations non équivoques entre des environnements et des indicateurs pédologiques stables.

L'essentiel de ces travaux sur les paléosols concerne l'utilisation des isotopes stables comme paléothermomètres ou paléopluviomètres (cf Tabor et Montanez, 2002; Tabor et al., 2006). Une utilisation potentielle de ces proxy dans les environnements modernes ou holocène, notamment pour repérer l'origine altitudinale de substances pédologiques transférées dans les bassins versants de montagne n'est pas impossible mais apparaît pour l'instant relativement difficile.

Une deuxième voie, également très courante dans l'étude quantitative des paléosols, qui consiste en l'utilisation de la géochimie minérale comme indicateur de pédogenèse et d'état d'altération, nous apparaît plus facilement transposable à nos problématiques. Ce sont dans la plupart des cas, des comparaisons entre la géochimie des paléosols et de leurs roches mères qui permettent d'inférer des types de sols et des degrés d'évolution dans les pédogenèses (Sheldon et al., 2002). Les indices d'altération classiques ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al} / \text{Al} + \Sigma \text{bases}$ – i.e. chemical index of alteration, $\Sigma \text{bases} / \text{Al}$) sont très souvent utilisés comme proxy (Li et al., 2000; Sheldon, 2003; Sheldon, 2006) d'altération. Le rapport Ba/Sr a été considéré comme un indicateur de processus de lessivage (Terry et others, 2001). Le groupe des Terres Rares (Rare Earth Element) est également assez fréquemment utilisé dans les paléosols comme un marqueur d'altération (c'est notamment ici la simple somme de TR qui est utilisée (Sheldon, 2006 ; Zhang et al., 2007) ou comme traceur de sources (cf par exemple des ratios entre TR utilisés pour justifier d'apports éoliens chez Sheldon, 2006).

L'utilisation de ces informations géochimiques comme traceur d'état des sols hors des sols (i.e. dans des sédiments de lacs ou des tourbes) est exceptionnelle. On note cependant des essais d'utilisation des éléments majeurs (Ewing et Nater, 2002), des traces (Willis et al., 1997), des états d'altérations des minéraux primaires (Ewing et Nater, 2003), de la géochimie du P (Slaymaker et al., 2003).

Dans une logique proche de la nôtre et à peu près au même moment, Ertlen et Schwartz à l'université de Strasbourg (Ertlen et al., 2010) ont développé une approche assez radicalement différente pour reconnaître, dans des paléosols, des types d'environnements pédologiques. Après avoir calé les informations sur des analogues modernes, ces auteurs ont en effet utilisé une signature spectroscopique proche infrarouge comme un indicateur du type de végétation (forêt de résineux, forêt de feuillus, prairie...) qui se développait lors de la formation de paléosols vosgiens (Cf Ertlen, 2009).

1.3.4. « Empreintes digitales de sols » et criminalistique

Nous avons vu précédemment que la criminalistique est à la base des concepts d'empreintes considérés comme témoin de présence et d'échanges de matières. Cependant, cette discipline se révèle avoir un autre intérêt majeur pour notre problématique. Longtemps réservé à la médecine, l'adjectif *légal*, associé à une science pour désigner l'utilisation de la discipline en question pour résoudre des affaires criminelles, apparaît de plus en plus utilisé avec d'autres disciplines. Récemment le terme de « science du sol légale » (en anglais *forensic soil science*) est ainsi apparu (Fitzpatrick et al., 2006). Or parmi d'autres éléments (notamment tout ce qui concerne le devenir des cadavres dans les sols ; cf (Vass et al., 1992; Carter et al., 2007), une des questions clefs de la « science du sol légale » est la capacité à reconnaître l'origine d'un sol. Il est en effet très fréquent que parmi les indices récoltés soit sur la scène d'un crime, soit sur un suspect, des fragments de sols soient repérés (Fitzpatrick et al., 2006). Il s'agit alors souvent d'avoir des arguments irréfutables pour pouvoir affirmer que ces fragments proviennent ou sont distincts de tel ou tel sol (Morgan et P.A. Bull, 2007). La figure 3 suivante issue de (Fitzpatrick et al., 2009) montre par exemple, sur un cas réel, qu'il s'agit de pouvoir affirmer que les traces de sols récupérés sur la chaussure d'un suspect proviennent de la zone du crime.



Figure 2. Contact traces of yellowish-grey soil on the side and in the treads of the sole of the suspect's shoes [(a) left hand side and middle] and sample scraped from the shoe [(b) right hand side]. Control soil specimens from the river channel [(c) left hand side] and bank of river shown in Figure 1 [(d) middle], which both comprise mixtures of 95% coarse gravel and rock fragments and only 5% clay and silt (<50 µm fraction). Photograph of the <50 µm fraction separated from the stony river bank soil sample (d) by sieving through a 50 µm sieve [(e) right hand side]. (from Fitzpatrick et al 2008)

Figure 3. Exemple d'application de la méthode de reconnaissance de l'origine des sols dans un cadre de « *pédologie légale* ». Comparaisons de sols issus des chaussures d'un suspect et de sols issus de la scène du crime. D'après Fitzpatrick et al., 2008

Bien qu'appliqué à des domaines très différents, on voit ici que le questionnement fondamental est très proche de ce qui nous préoccupe. Il s'agit de constituer une signature ou une empreinte des sols qui soit discriminante et stable et qui permette de préciser l'origine d'un sol.

Les recherches sur ces questions ont dans un premier temps balayé tout un ensemble de propriétés et constituants des sols susceptibles d'être utilisés dans ces questions de reconnaissance des sols dans le cadre de la pédologie légale. On trouve ainsi des recherches sur l'utilisation de la couleur (Sugita et Marumo, 1996), de l'infra-rouge (Cox et al., 2000) de la minéralogie (Ruffell et Wiltshire, 2004), des propriétés des acides humiques (Thanasoulis et al., 2002), de la géochimie (Rawlins et Cave, 2004; Pye et al., 2006), de la microscopie électronique (Cengiz et al., 2004), de l'ADN bactérien ((Heath et Saunders, 2006; Horswell et al., 2002) comme empreinte des sols.

Récemment, Fitzpatrick a réalisé une synthèse de ces approches (Fitzpatrick et al, 2006). Il suggère la mise en place d'un protocole avec une première série d'analyses globales (où l'objectif est de chercher une première signature discriminante) basées notamment sur l'utilisation de l'infra-rouge à transformée de Fourier, puis une seconde série d'analyses (où l'objectif est de resserrer le domaine des possibles) en mettant en jeu sur un nombre réduite d'échantillons des approches lourdes (ADN, RMN, SEM et TEM...) (Sugita et Marumo, 2001).

1.4 . « Empreintes digitales des sols » : conditions nécessaires

L'examen ci-dessus d'une littérature appartenant à des champs variés, met en évidence le fait que la notion de traceur pédologique est sous-jacente à un grand nombre de travaux. On a cependant noté l'absence, dans la plupart des cas, de son expression. C'est cette notion, déjà utilisée, mais non véritablement explicitée que nous nous proposons de mieux définir ici.

Pour pouvoir être utilisées comme un traceur pédologique, nous avons vu que des « empreintes digitales des sols » doivent posséder un certain nombre de propriétés spécifiques.

1.4.1. Capacité de discriminance

Elles doivent ainsi être, en premier lieu **discriminantes**. Cette caractéristique correspond à l'exigence d'une **relation bijective entre une caractéristique pédologique** (que nous appellerons par analogie avec l'écologie : un trait pédologique) **et un indicateur exportable** : l'empreinte pédologique. Chaque signature correspond à un et un seul trait et chaque trait considéré correspond à une signature. Le terme de « **pédosignatures sensu lato** » peut également être utilisé pour désigner cette empreinte pédologique. Schaetzl and Anderson (2006) ont en effet utilisé récemment le terme "environmental pedo-signature" avec la définition suivante: " soil properties associated with a particular type of environmental situation or condition, and thus carry a unique environmental signature".

Une des difficultés provient du fait que selon les échelles considérées, les objectifs des études, la nature des empreintes, ce sont des caractéristiques (ou traits) pédologiques différentes qui sont recherchées. Dans un certain nombre de cas, on cherchera à distinguer des caractéristiques propres aux sols eux-mêmes, c'est à dire par exemple des types d'horizons (par exemple horizon A *versus* horizon B), des types de sols et/ou de pédogenèses (par exemple podzols *versus* cambisols) ou encore des degrés d'évolution et d'altération des sols. Dans ce cas nous considérerons que nous cherchons à discriminer des **volumes pédologiques sources** ou des **états pédologiques des sources**. Dans d'autre cas, ce sont des facteurs de formation des sols (Jenny et others, 1941) que nous cherchons à distinguer (par exemple des types de roches-mères, des types de couverts végétaux, des conditions climatiques de genèse des sols...). On considérera alors que nous cherchons des **facteurs pédologiques**. Enfin, des recherches visant à discriminer des utilisations de sols soit globales (par exemple usage pastoral, agricole ou forestier), soit spécifiques (par exemple des feux, des épandages...) sont également envisagées. On parlera alors de recherche de caractères **discriminants d'usage des sols**.

1.4.2. Lisibilité et capacité de conservation dans le réseau hydrographique

En second lieu, les « empreintes digitales des sols » doivent être **stables** au cours du transfert dans les sols et dans le réseau hydrographique. Cette caractéristique correspond à l'exigence d'une absence d'évolution de la signature i) au moment de l'émission de celle-ci hors du volume pédologique qu'elle devra renseigner, ii) au cours de son transfert dans d'autres environnements pédologiques, iii) au sein du réseau hydrographique.

On aura compris que cette stabilité de l'empreinte doit dans le détail être à la fois d'ordre physique, d'ordre chimique et biologique. A cet impératif du **caractère conservatoire de l'empreinte**,

il s'agit d'ajouter une nécessaire capacité à être **reconnaissable et lisible** dans des mélanges de sources de plus en plus divers et complexes en montant les ordres hydrologiques.

1.4.3. Lisibilité et capacité de conservation dans les archives naturelles

Enfin dans le cas particulier où l'objectif consiste à étudier les empreintes dans des systèmes accumulateurs de produits d'origine pédologique stratigraphiquement organisés et datable (stalagmites, sédiments lacustres, colluvions), une dernière condition est nécessaire. Il s'agit pour les empreintes d'être **archivables**, c'est-à-dire stables sur le temps long, reconnaissables et lisibles dans une matrice non-pédologique (calcite, sédiments autochtones).

1.5. « Empreintes digitales des sols » : pédosignatures et pédotraceurs

A partir de cet ensemble de conditions, deux types d'empreintes ou de pédosignatures au sens large peuvent être cherchés :

- des constituants (organiques et/ou minéraux) qui répondent aux exigences précédentes. On est alors naturellement conduit à éliminer les constituants ubiquistes majoritaires (argiles, minéraux primaires, substances humiques..) qui ne sont pas suffisamment discriminants, stables et reconnaissables en mélange et à privilégier des constituants secondaires éventuellement mineurs mais discriminants et stables. On a alors des « **pédotraceurs** ».
- des « propriétés » caractéristiques pouvant être utilisées comme des signatures. Il s'agit alors de repérer une signature (par exemple spectroscopique) globale et de l'utiliser comme une empreinte sans en chercher la signification directe. Dans ce cadre il importe alors absolument de vérifier si les critères précédemment décrits sont respectés. On a alors des « **pédosignatures sensu stricto** ».

1.6. « Empreintes digitales des sols » : hypothèses de travail et organisation des recherches

1.6.1. Schéma général

La figure 4 suivante constitue une tentative de synthèse des différents champs relatifs au concept d'empreintes des sols dans les bassins versants que nous venons de détailler. Un premier niveau d'analyse nous permet simplement de repérer les grands domaines de questions associés au concept : Nature, Fonction, Conditions et Echelle.

Dans un deuxième temps, chaque domaine (non hiérarchisé) est décliné dans une carte mentale (ou heuristique) dans laquelle les multiples relations existantes entre les éléments ne sont pas figurées.

Ce schéma illustre la complexité des éléments à prendre à compte pour construire la recherche autour de ce thème. On comprend que chaque étude illustrera ou éclairera une des multiples combinaisons possibles des différents domaines.

Parfois avec un objectif donné (domaine des fonctions), une échelle de travail (domaine des dimensions) et une stratégie analytique (domaine des natures des empreintes), il s'agira de vérifier si les conditions d'existence des empreintes sont réunies. Dans d'autres cas, il s'agira, compte tenu d'un objectif et d'une échelle de travail, de trouver la stratégie analytique (et donc les pédosignatures ou pédotraceurs) susceptible de voir les conditions nécessaires validées.

Ce schéma général, en dépit de ses limites (essentiellement liées à son absence de hiérarchisation) permet de repérer la manière dont sont organisées les recherches présentées dans les chapitres suivants (Tableau 1).

1.6.2. Hypothèses de travail, questions clefs et cadre des études

Le tableau 1, présente de plus les démarches qui ont été suivies dans nos études. A chaque étape, nous avons en fait fixé des domaines (dimensions et objectifs), pour pouvoir tester l'hypothèse centrale qui soutend l'ensemble de notre travail : **l'existence d'empreintes pédologiques, discriminantes des états et des usages, stables, conservatives et archivables.**

Selon l'échelle considérée, nous cherchons les méthodes (donc les pédosignatures et pédotraceurs) qui répondent à une des exigences fondamentales. Cela nous conduit dans chaque cas (c'est-à-dire également dans les trois chapitres qui suivent) à formuler une question clef de nature méthodologique et une question de nature environnementale (Tableau 1).

Notre recherche a donc une très forte composante méthodologique notamment dans le chapitre 2 dans lequel on teste, à l'échelle des sols, la capacité de méthodes classiques (géochimie, spectroscopie) ou plus originales (rock-eval, RPE) à discriminer des états ou des usages des sols. Il convient de noter ici que notre approche méthodologique est pragmatique. Il n'est pas de notre propos de chercher l'ensemble des informations apportées par chaque méthode mais bien de vérifier si ces méthodes sont susceptibles de réunir nos exigences.

Les chapitres 3 et 4 constituent des tentatives d'application des méthodes, préalablement sélectionnées à l'échelle des sols, mais à l'échelle de petits bassins versants de montagne (de l'étage collinéen à l'étage sub-alpin).

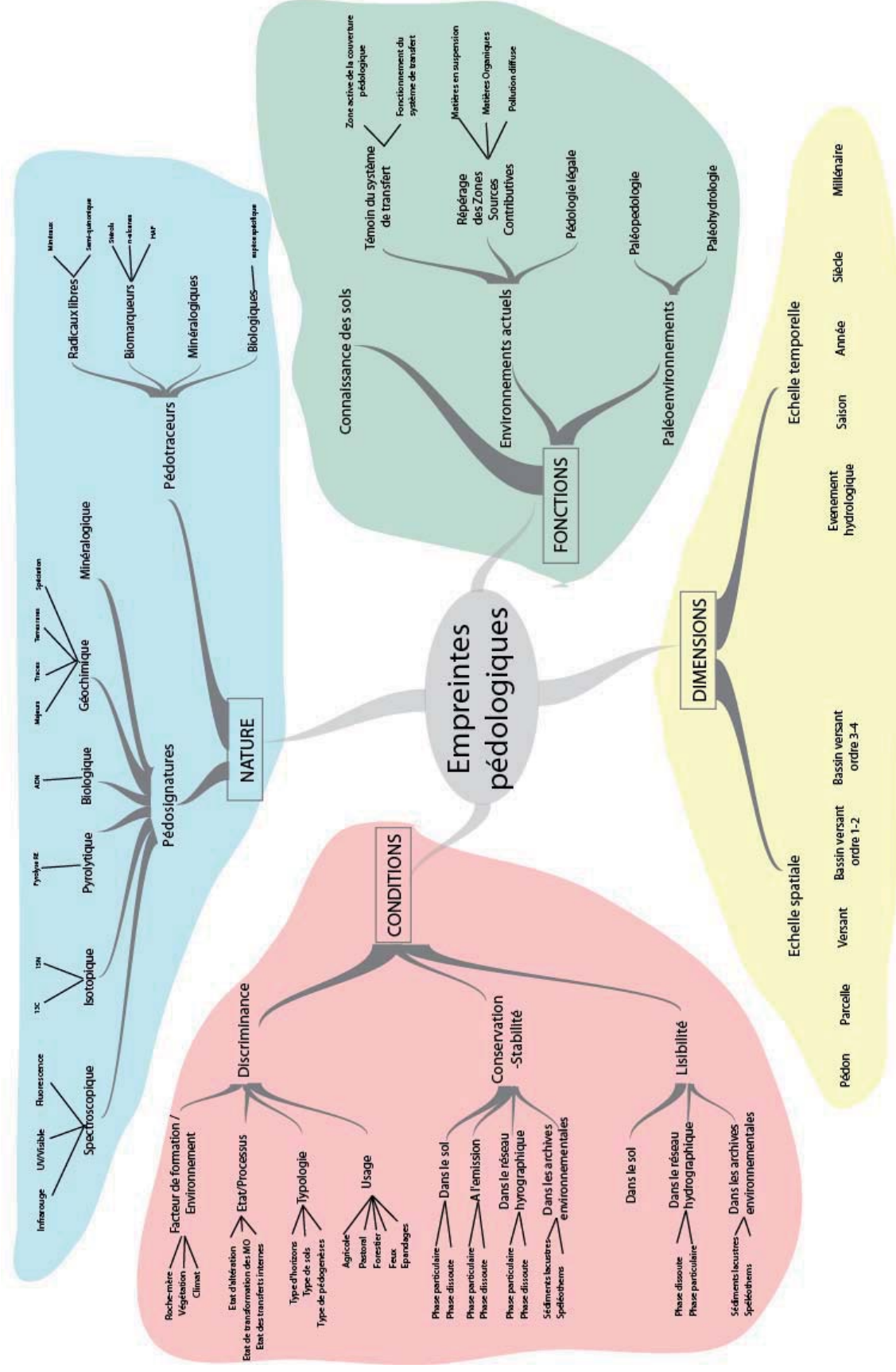


Figure 4. Carte heuristique du concept d'empreintes pédologiques

Tableau 1. Organisation des questions clefs et des objectifs

DOMAINES				QUESTIONS CLEFS		CHAPITRE
Dimension	Conditions	Fonctions	Nature	Méthodologique	Environnementale	
Pédon	Discriminant ?	Connaissance des sols	Pédo signatures spectroscopiques pyrolytiques géochimiques Pédo traceurs radicaux libres	Quels sont les pédo signatures et/ou les pédo traceurs discriminants dans les sols ?	Quel est l'état (pédogénèse, degré d'altération, degré d'évolution des matières organiques) des sols de montagne ?	Chapitre 2
Bassin-versant	Conservatif ?	Environnement actuel	Pédo signatures spectroscopiques pyrolytiques géochimiques Pédo traceurs radicaux libres	Quels sont les pédo signatures et/ou les pédo traceurs conservatifs et lisibles dans le réseau hydrographique ?	Quelles sont les principales Zones Sources Contributives au flux de MES et de MO dans les petits bassins versants de montagne ?	Chapitre 3
Evolution du Bassin Versant	Archivable ?	Paléoenvironnement	Pédo signatures spectroscopiques pyrolytiques géochimiques Pédo traceurs radicaux libres	Quels sont les pédo signatures et/ou les pédo traceurs conservatifs et lisibles dans les archives environnementales ?	Quelles sont les grandes phases de l'histoire des sols sub-alpins pendant l'holocène ?	Chapitre 4

	Domaine fixé
	Domaine étudié

Chapitre 2.

Empreintes des sols dans les bassins versants : approches méthodologiques et analytiques à l'échelle des sols

2.1. Introduction.

L'objectif de ce chapitre est de sélectionner une série de méthodes capables de générer des empreintes pédologiques discriminantes. Nous avons vu précédemment que ces empreintes peuvent être soit des péodosignatures, soit des pédotraceurs.

Concernant la volonté de discriminer des traits pédologiques propres aux sols (volumes et horizons pédologiques, type de pédogenèse, état d'évolution des sols), il nous semble naturel de **partir des processus de base qui génèrent de la différenciation au sein des sols (horizons) et au sein de la couverture pédologique (type de sols).**

De manière très globale, on peut considérer que ces grands processus de base sont au nombre de trois :

- processus d'altération des substrats
- processus d'incorporation des matières organiques
- processus de transferts internes au sein même du sol (par des transferts verticaux et latéraux en solution ou particuliers).

C'est évidemment le degré d'expression et la combinaison de ces processus qui explique la diversité pédologique. Il convient donc de rechercher des indicateurs (exportables) de ces processus. Pour ce faire nous avons sélectionné **des méthodes relevant à la fois du domaine de l'évolution des matières organiques** (géochimie organique des sols) **et de l'altération des roches** (géochimie minérale). Enfin, parce que ce qui est propre au sol relève de la rencontre entre produit d'altération et produit de transformation des matières organiques, nous nous sommes penchés sur des méthodes spectroscopiques permettant globalement de considérer à la fois les phases minérales et les phases organiques des sols.

2.2. Géochimie organique des sols

2.2.1. Introduction

Nos recherches sur les empreintes pédologiques organiques dans les sols nous ont conduits à choisir des méthodes relativement originales pour l'étude des matières organiques. En effet, la simple quantification globale (C, H, N, perte au feu) de la fraction organique, si elle est déjà très pertinente à l'échelle du profil, ne saurait suffire pour discriminer des origines hors des sols. A l'inverse, des méthodes visant à la description hyper fine des structures organiques (RMN, couplage GC-MS-pyrolyse) semblent aujourd'hui inadaptées à une volonté d'utilisation à une échelle autre que celle de l'échantillon. Il nous fallait donc trouver des approches intermédiaires (suffisamment informatives pour être discriminantes et suffisamment globales pour avoir un sens à l'échelle du pédon ou du paysage).

Par ailleurs, une autre des difficultés évidentes dans notre cas, résidait dans le fait que la matière organique exportée d'un profil (et donc susceptible à terme d'être étudiée comme témoin d'origine) l'est à la fois sous forme soluble mais aussi sous forme particulaire (soit seule, soit associée avec des phases minérales). Il nous fallait donc développer des approches sur ces deux états des transferts organiques depuis les sols.

Au bilan, nous avons ici étudié :

- une méthode conduisant à une pédosignature pour l'étude des phases particulières des MO exportés : la pyrolyse RE
- une méthode basée sur la reconnaissance de radicaux libres organiques utilisés comme pédotraceurs à la fois sur des phases particulières et solubles : la Résonance Paramagnétique Electronique
- des méthodes basées sur la constitution de pédosignatures pour l'étude des phases solubles de la MO exportée des sols : la spectroscopie de fluorescence et la chromatographie d'exclusion stérique.

2.2.2. Pyrolyse Rock-Eval

2.2.2.1. La pyrolyse Rock-Eval

A l'origine, la pyrolyse RE a été développée dans un but de prospection pétrolière. Il s'agissait de développer une méthode rapide et peu coûteuse pour reconnaître les grands types de matières organiques et le potentiel pétrologène de roches (Espitalié et al., 1985) ; Lafargue et al., 1998). L'utilisation de cette technique pour quantifier et qualifier la matière organique des sédiments récents (Arthur et al., 1998) ; (Ganeshram et al., 1999) ; (Meyers et Lallier-Vergès, 1999) et des sols ((Disnar et al., 2003) ; (Hetényi et al., 2005) est beaucoup plus récente.

Le principe fondamental de cette méthode consiste à soumettre un échantillon à deux séries successives de combustion, d'abord en absence d'oxygène (phase de pyrolyse sous N₂) puis en présence d'oxygène (phase d'oxydation). Pendant la phase de pyrolyse, l'échantillon est soumis dans un premier temps à un palier de température de 300°C pendant 3 min, puis à une augmentation de température de 300 à 650°C à gradient constant de 25°C/min. Suite à cette phase de pyrolyse, l'échantillon est repris et introduit dans un four à oxydation (phase d'oxydation sous air purifié). Il subit une température - palier à 400 °C durant 3 min, puis une augmentation de température de 400 à 850°C à gradient constant de 25°C min⁻¹, température finale à laquelle il restera pendant 5 min.

Durant la phase de pyrolyse sont quantifiés en continu, les hydrocarbures (HC) (pics S1 sous les 300°C puis S2), le CO₂ et le CO (S3) craqués au cours de la pyrolyse. Les HC sont mesurés par un détecteur à ionisation de flamme (FID) et les oxydes de carbone sont dosés à l'aide de deux détecteurs infrarouges (IR, respectivement pour le CO et le CO₂).

Au cours de la phase d'oxydation sont dosés également en continu par des détecteurs IR, le CO et le CO₂ provenant à la fois du craquage thermique des carbonates ainsi que de la combustion du carbone organique résiduel.

Des données brutes sont dérivés les paramètres globaux suivants :

- le Carbone Organique Total (COT),
- l'Indice d'Hydrogène (IH) avec $HI = [100 \times S2]/COT$.
- l'Indice d'Oxygène (IO) avec $OI = [100 \times S3]/COT$

L'IO et l'IH correspondent aux indices O/C et H/C du diagramme de Van Krevelen et expriment respectivement le degré d'oxygénation et d'hydrogénation de la MO. Ces indices sont fréquemment utilisés en contexte sédimentaire pour établir une distinction entre des MO autochtones aquatiques caractérisés par un fort HI et un faible OI et les MO allochtones en provenance des bassins versants et présentant des HI plus faibles et des OI plus élevés (Noel et al., 2001).

2.2.2.2. La pyrolyse Rock-Eval et la matière organique des sols

On doit à l'équipe de Géochimie Organique d'ISTO à Orléans l'essentiel des travaux sur l'utilisation de la Pyrolyse RE pour l'étude de la MO des sols. Dans un premier temps, cette équipe s'est penchée sur les paramètres globaux obtenus par la méthode. Disnar et al., 2003 ont ainsi montré en utilisant une large gamme de sols, les possibilités de suivre globalement les processus d'incorporation et d'humification des MO en considérant les indices HI et OI. En effet, de manière globale les auteurs constatent que ces processus conduisent à une oxydation de la MO et donc à une diminution de HI et une augmentation de OI. Dans un deuxième temps, les mêmes auteurs suivis par Sebag et al., (2006) ; Hetényi et al., (2005) et Copard et al., (2006) ont cherché dans les résultats bruts issus des combustions des informations plus précises quant à la composition de la matière organique des sols. En effet l'approche par indices si elle apportait des informations globales sur les quantités, le type et la maturité des matières organiques, ne permettait pas de reconnaître les différentes composantes du mélange constitué par la MO des sols. Au bilan, c'est l'analyse de la courbe S2 (correspondant au détecteur HC de la phase de pyrolyse) qui s'est avéré le plus pertinent pour l'étude des matières organiques des sols. En effet cette courbe présente très clairement des épaulements correspondant au craquage de différentes familles de composés. La stratégie mise en œuvre par les différents auteurs consiste alors à réaliser une déconvolution du pic S2 par des fonctions gaussiennes centrées sur différentes températures. Les différentes gaussiennes définissent une série de familles correspondant à une gamme de température de craquage. Par comparaison aux pyrogrammes de produits bien connus (cellulose, lignine, acides humiques....), les différentes familles suivantes ont été déterminées (Tableau 2).

Tableau 2. Principales familles pyrolitiques de matières organiques des sols

Famille	Dénomination	Game de T°	T°Max	Famille chimique dominante
Coppard et al., 2006 : Sebag et al., 2006				
F0	« Algal production »	250-300	270	Lipides
F1	«labile biological components »	300-350	330	Polysaccharides
F2	«resistant biological constituents »	360-390	370	Cellulose, Lignine
F3	«geo-macromolecules »	400-460	440	Substances humiques
F4	«mature geomacromolecules»	> 500		Revêtement organique des argiles MO fossile

2.2.2.3. Pyrolyse Rock-Eval et empreintes pédologiques

Les travaux ici présentés sont publiés ou en cours de publications dans :

Giguet-Covex C., Arnaud F., **Poulenard J.**, Disnar JR, Delhon C., Francus P., David F., Mourier B., Enters D., Rey PJ., Delannoy J.J., **2011** Changes of erosion patterns during the Holocene in a currently treeless subalpine catchment inferred from lake sediment geochemistry (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). **The Holocene**. 21(4) 651–665

Poulenard J. Giguet-Covex C., Mourier B., Malet E., Enters D., Arnaud F., Tracing sediment sources in a subalpine lake catchment by organic and mineral pedosignatures. En preparation pour **Catena**

a) Approche globale

Nos propres travaux sur l'utilisation potentielle de la pyrolyse RE comme pédosignatures organiques ont suivi la même logique globale. Dans un premier temps nous avons cherché à utiliser les paramètres globaux HI et OI comme indicateur de l'état d'incorporation et d'humification des matières organiques. Appliqués à une large gamme de sols des Alpes étudiés dans le cadre du projet RPE DYNAMONT, nous mettons en évidence, dans le même esprit que Disnar et al., (2003), la capacité des indices OI et HI a témoigner des processus d'incorporation et d'humification des matières organiques. La figure 5 ci-dessous qui présente la position d'horizons de sols de pédogenèses diverses dans un diagramme HI/OI permet d'observer :

- l'oxydation globale de la MO au cours des processus d'humification avec une globale augmentation de OI et réduction de HI dans la séquence OF, OH, A, B, C.
- il est ainsi possible de distinguer globalement trois grands domaines d'évolution des MO avec les horizons de surface (OF, OH, A), les horizons d'altération ou de redistribution (E, Bw et Bs), les horizons de transition avec les roches mères (C).
- au sein de chacun de ces domaines, il existe une assez forte variabilité de réponses sans qu'il soit véritablement possible de distinguer avec certitude les types d'environnement pédologique (par exemple source de MO, type de pédogenèse)

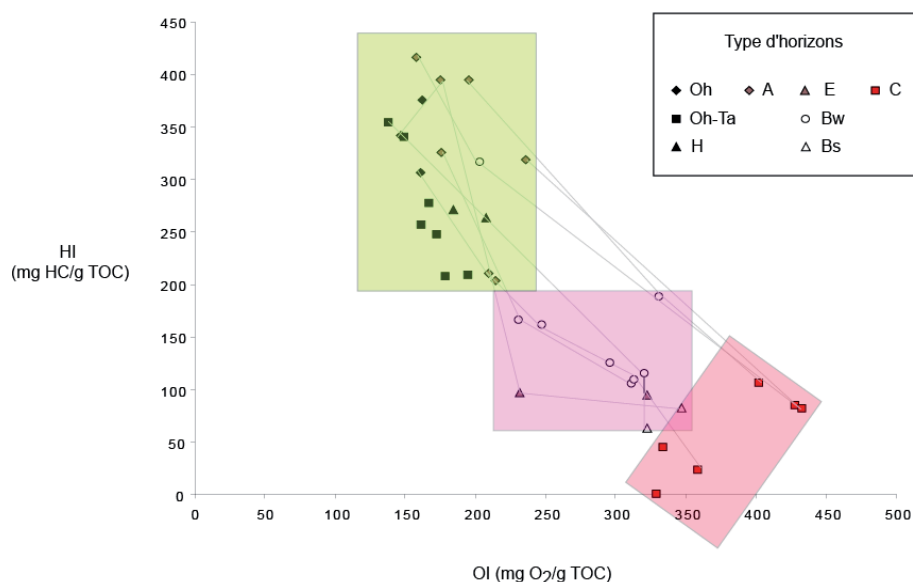


Figure 5. Position des principaux types d'horizons des sols étudiés dans les Alpes du Nord dans un diagramme $HI=f(OI)$

Il ressort de cet examen que la pyrolyse RE permet un enregistrement simple et efficace du degré d'humification de la matière organique. Les indices globaux HI et OI permettent de distinguer aisément les matières organiques des horizons organiques et organo-minéraux. En revanche, à ce stade il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation des signatures d'ensemble et il semble impossible de repérer des types de pédogenèses. Pour ce faire et pour pousser l'analyse de cette pédosignature et en déterminer les limites, il convient de travailler dans des environnements pédologiques plus restreints.

b) Pyrolyse RE et sols des massifs karstiques

Nous avons ainsi étudié les signatures RE de sols des plateaux karstiques des massifs périalpins afin de vérifier les possibilités de distinguer les sols à accumulation de matières organiques

développés sur roche calcaire dur (Folic Leptosols *sensu* WRB, 2006 . Organosols *sensu* RP, 2006 ; Humo-calcique à Mor *sensu* CPCS , 1967) des sols bruns calciques (Cambisols *sensu* WRB , 2006 ; Calcisols *sensu* RP, 2006) qui se développent dans le même environnement mais sur les zones à accumulation d'aluminosilicates (diaclasses, dolines...) (cf planche hors-texte Coulmes - Choranche).

La figure suivante présente quelques pyrogrammes caractéristiques de ces sols (obtenus après des études à la fois sur le massif des Bauges et sur le massif du Vercors)

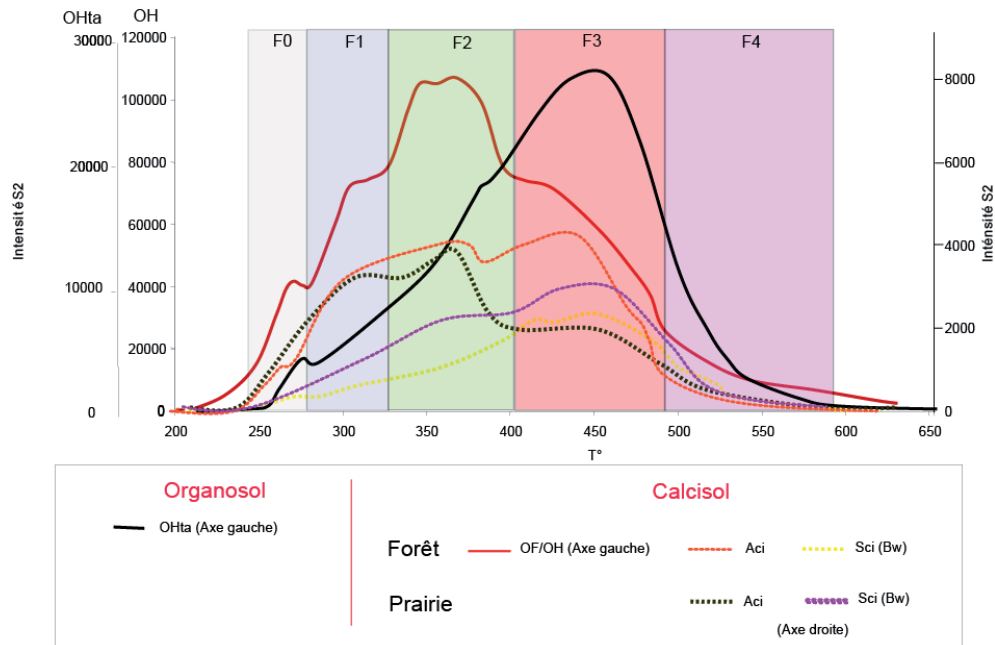


Figure 6. Pyrogrammes des principaux horizons rencontrés dans le contexte de sols des massifs karstiques

Dans les horizons OH, on observe toujours une quantité relative non négligeable (de l'ordre de 5 à 10%) de carbone appartenant à la famille F0 et vraisemblablement lipidique ou protéique. Cette famille est toujours très sous représentée pour les autres horizons. Dans les Horizons OF/OH des sols forestiers, on constate par ailleurs très logiquement une prédominance des familles F1 et F2. De OH à A une part du pic F2 (lignine et cellulose) est transférée vers la famille F3 (substances humiques). On a ici très classiquement un modèle d'humification progressive des résidus végétaux. En revanche, la contribution de la famille F1 (polysaccharides) reste importante dans les horizons A, ce qui est sans doute à mettre en relation avec l'activité microbienne et fongique intense dans ces niveaux (en particulier dans les horizons prairiaux). Dans les horizons d'altération, la famille F3 domine.

Si on exclut les niveaux holorganiques OF/OH, il convient de noter que les pyrogrammes des horizons de Calcisols étudiés en forêt ou sous prairie sont très proches l'un de l'autre. En revanche, les pyrogrammes des horizons d'Organosols apparaissent très différents. On remarque en effet outre l'abondance de matières organiques accumulées, une très nette prédominance de la famille F3 et ce dès la surface des profils (qui par définition sont, de plus, peu épais). Ce résultat est très cohérent avec la pédogenèse de ce type de sol dans lequel les matières organiques humifiées sont stabilisées par le calcium (Bruckert et al., 1994 ; Gaiffe et al., 1984).

Dans ces systèmes karstiques, il est par ailleurs très fréquent de rencontrer des zones correspondant à des pratiques de charbonnage ancien. En effet les massifs calcaires péri-alpins (Vercors, Chartreuse, Bauges) ont été abondamment utilisés comme source de charbons de bois pour les activités domestiques et industrielles des vallées et ce du moyen-âge jusqu'au XIX siècle. L'abondance des charbonnières dans ces massifs oblige à considérer ces sols charbonnés, résultant de pratiques anciennes, comme des composants essentiels du fonctionnement de l'écosystème actuel. Il nous a semblé dès lors intéressant d'étudier l'effet de cette pratique sur les matières organiques des sols étudiés par pyrolyse. Nous avons bénéficié de la réalisation d'un charbonnage actuel dans le

cadre des politiques de conservation des techniques anciennes. Cela nous a permis d'étudier l'effet initial de cette pratique sur les sols. Le charbonnage a été réalisé en septembre 2007 à Saint Julien en Vercors, dans la Drôme. La combustion a duré 3 semaines, 5 tonnes de bois ont été carbonisées. Des prélèvements de sols ont été réalisés 2 jours et 6 mois après cette opération. Enfin une charbonnière ancienne (non-utilisée depuis au moins 50 ans mais vraisemblablement depuis 100 ans) a été échantillonnée à proximité. La figure 7 présente l'évolution du signal Rock-Eval des sols.

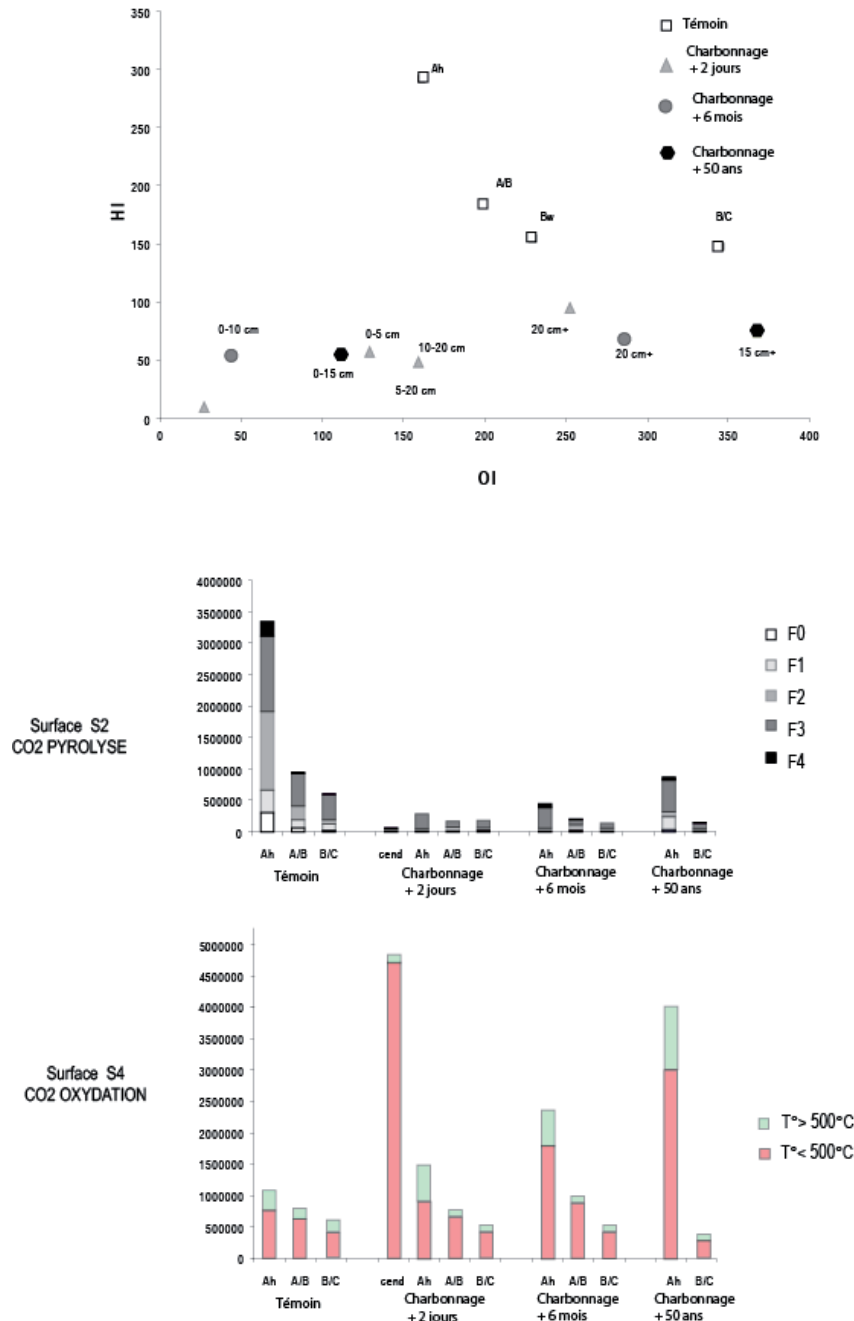


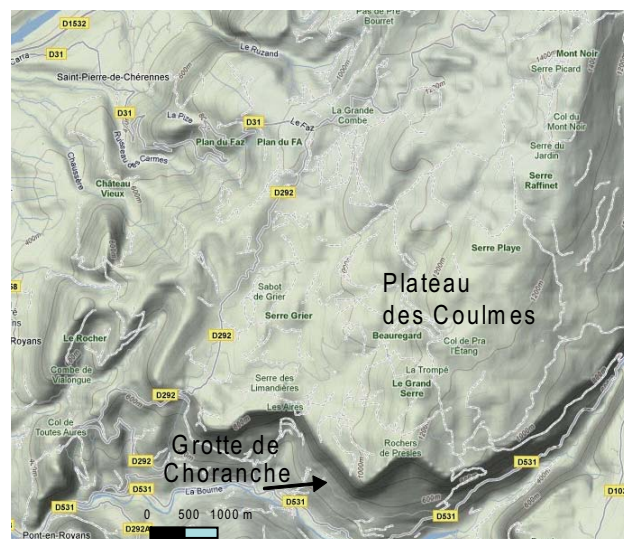
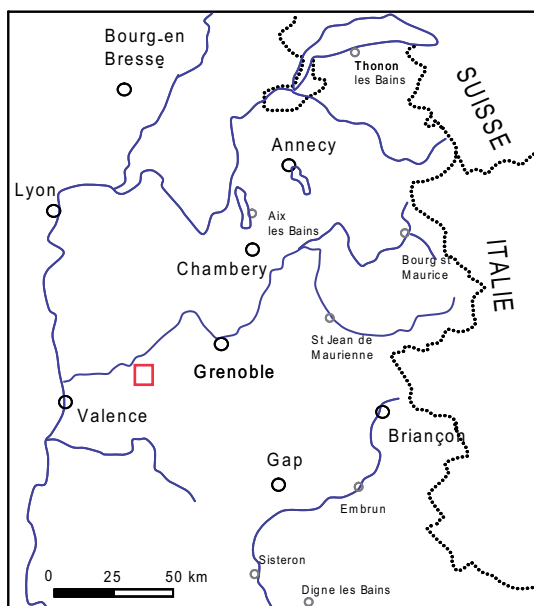
Figure 7. Position des sols de charbonnières dans un diagramme $HI=f(OI)$; Surface des pics S2 (Pyrolyse) et S4 (oxydation) du détecteur CO2

Les matières organiques des sols sont évidemment fortement impactées par le charbonnage avec une diminution de la teneur en matières organiques par un facteur 7 en surface et un facteur 3 en profondeur. A cette évolution quantitative s'ajoute une modification qualitative avec une diminution drastique de l'indice HI et ce quelque soit le type d'échantillon. Dans le même temps, une perte des OI est repérée. On observe donc un enrichissement en carbone des matières organiques dans les sols

Planche hors-texte

Bassin versant Choranche-Coulmes

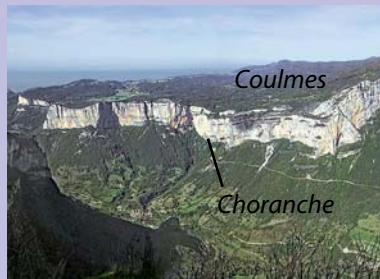
LOCALISATION



PAYSAGE



Plateau des Coulmes



Grotte de Choranche

ORGANISATION DES SOLS

Micro-doline forestière



Cambisol dystrique (WRB, 2006)
Sol brun acide forestier (CPCS, 1967)
Brunisol dystrique (RP, 2008)

Macro-doline herbacée



Cambisol (WRB, 2006)
Sol brun eutrophe - calcique (CPCS, 1967)
Brunisol eutrique (RP, 2008)

Ancienne Charbonnière



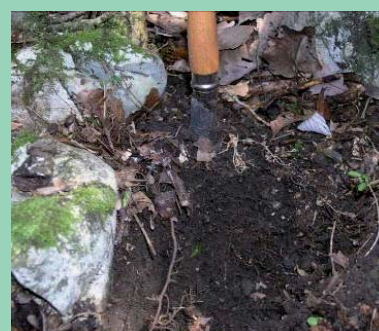
Cambisol - Sol brun - Brunisol -
sur Anthrosols à accumulation
de charbons de bois

Sur dale
calcaire dur



Folic Umbrisol (WRB, 2006)
Humo-litho calcique (CPCS, 1967)
Organosol (RP, 2008)

Sur calcaire
plus fracturé



Rendzic Leptosol (WRB, 2006)
Rendzine (CPCS, 1967)
Rendosol parfois Rendisol (RP, 2008)

charbonnés. Ce phénomène est logique lors de la combustion avec le dégazage des produits de combustion des matières organiques. Il correspond à une évolution des familles de matières organiques dominantes. On constate ainsi une perte dans toutes les familles dans la phase de pyrolyse avec en particulier une quasi disparition des familles F0, F1 et F2. En revanche la quantité de matières organiques résistantes à la phase de pyrolyse et détruites pendant la phase d'oxydation augmente (Figure 9). Dans tous les sites ayant subi un charbonnage (même ancien) le carbone résiduel libéré lors de la phase d'oxydation représente plus de 90% du carbone total alors qu'il est de l'ordre de 60 % pour le site témoin. On a donc au bilan un accroissement relatif significatif des matières organiques stabilisées à la fois au sein de la phase pyrolytique et globalement entre les deux phases. On observe, sur le site non charbonné depuis au moins 50 ans, la réinstallation d'une végétation herbacée et en conséquence un timide retour en surface de molécules de la MOF craquant à faible température. Ce retour ne se marque pas au niveau des OI et HI. Les MO des sols des charbonnières semblent donc marquées très durablement et présentent des traits spécifiques (HI, part du carbone résiduel...) permettant potentiellement de les repérer.

c) Pyrolyse RE et sols du bassin versant subalpins du lac d'Anterne

La pyrolyse RE a été également étudiée sur les sols du bassin versant du lac d'Anterne, dans le massif des Fiz-Aiguilles Rouges (Cf planche hors-texte). L'objectif était ici de pouvoir disposer de bases de connaissance pour le traçage de l'origine des sédiments actuels (P1) et pour la reconstitution de paléoenvironnements.

La position des différents horizons des sols du BV dans un diagramme HI versus OI (Figure 8) est conforme à ce qui a été observé à l'échelle des Alpes. Il est de nouveau tout à fait possible ici de faire la distinction entre les horizons Oh et A et les horizons Bw. Il est à noter par ailleurs que les sols peu épais, érodés et souvent à nu sont caractérisés par un HI quasiment nul.

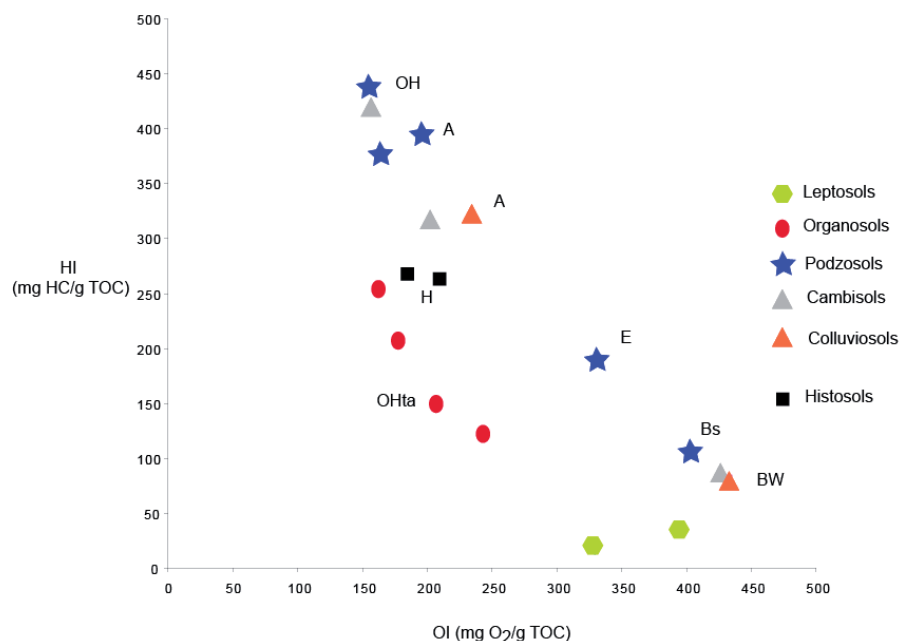


Figure 8. Position des principaux horizons des sols du BV d'Anterne dans un diagramme $HI=f(OI)$

L'analyse des pyrogrammes des principaux types de sols rencontrés dans le bassin (Figure 9) permet de préciser les observations précédentes. Les pyrogrammes des Cambisols sont classiques avec progressive dominance des matériaux humiques en profondeur. Il faut toutefois noter que dans ce contexte prairial sub-alpin, les fractions F1 (polysaccharides) et F2 (cellulose, lignine) sont du même ordre de grandeur dans les horizons A. Logiquement, les horizons de surface podzolique sous Ericacées (*Vaccinium Myrtillus* ; *Vaccinium vitis idae*...) présentent une dominance de la fraction F2.

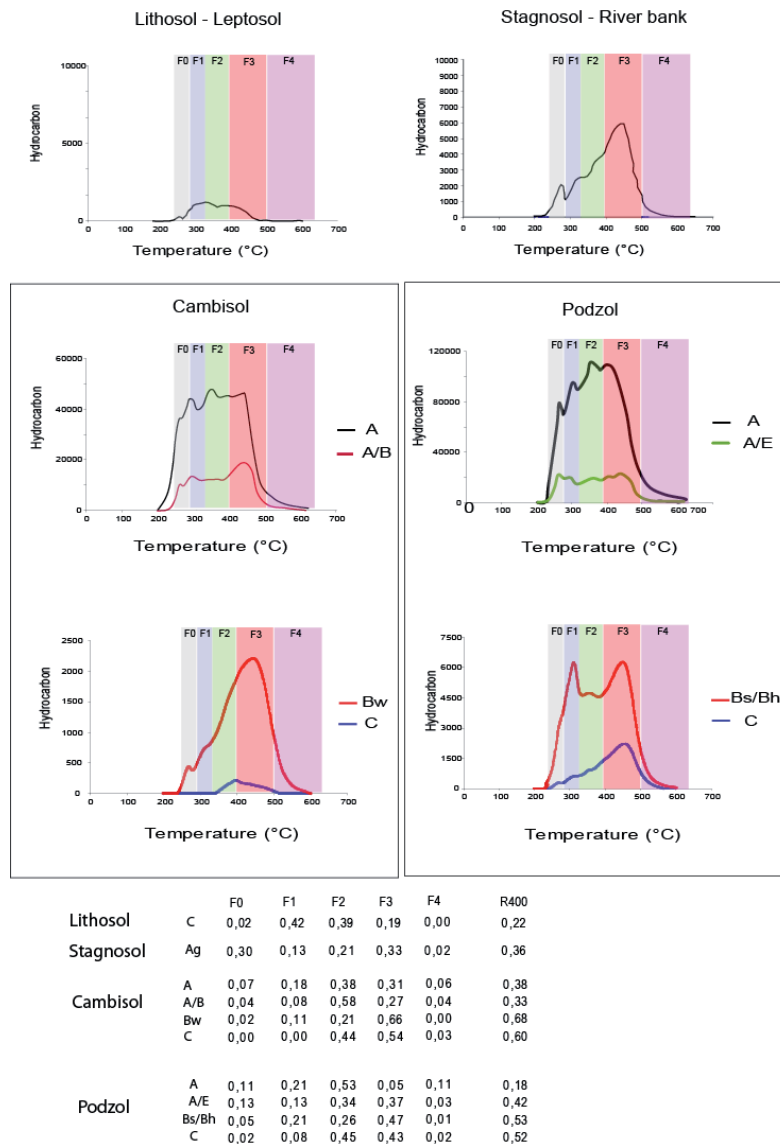


Figure 9. Pyrogrammes des principaux horizons des sols du bassin versant d'Anterne

On observe ici (mais cela a été également mis en évidence dans d'autres contextes) les spécificités des pyrogrammes des horizons spodiques qui sont marqués par l'existence de deux modes assez bien définis, d'une part dans la famille F1 et d'autre part dans la famille F3. On doit donc conclure que dans les fractions de matières organiques reprécipitées en Bh et Bs sont constituées d'une part de matériaux humiques complexés par l'aluminium et le fer et d'autre part par des molécules de petites tailles craquant en pyrolyse à température faible. Les colluvisols présentent des pyrogrammes assez proche de ceux des horizons d'altération Bw des cambisols.

Il est à noter qu'en dépit de matériaux parentaux de nature sédimentaire, la fraction de matière organique craquant en pyrolyse à des températures élevées (famille F4) reste toujours modeste et ce même dans les niveaux peu altérés (horizons C et horizons de leptosols). Enfin le paramètre global R400 correspondant à la fraction craquée avant 400°C ne permet ici que de discriminer les horizons de surface (R400 < 0.5) des horizons profonds.

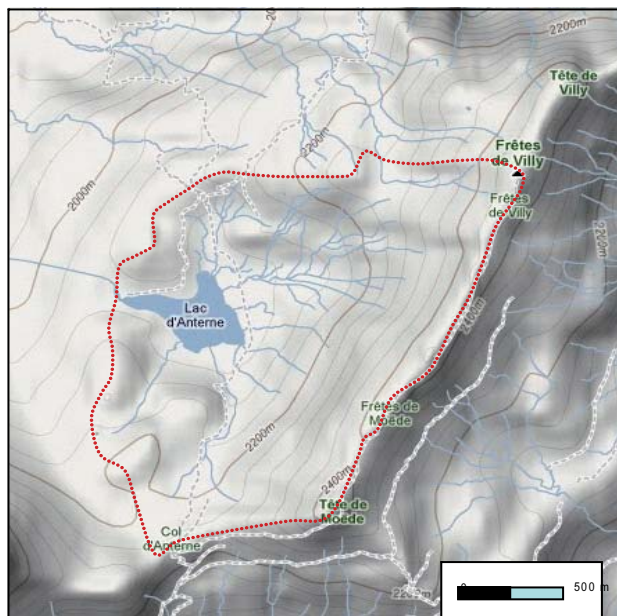
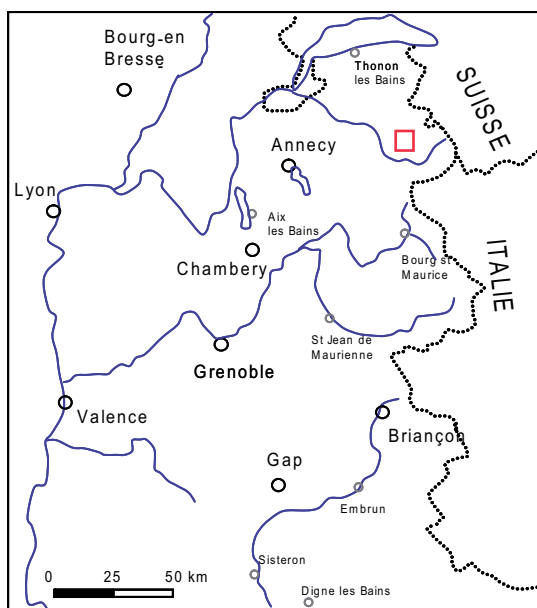
d) Bilan sur la Pyrolyse Rock -Eval comme pédosignature

Au bilan, la pyrolyse Rock Eval apparaît comme une méthode équilibrée entre une simple approche quantitative de la MO et une approche tentant de décrire la structure des composés organiques. A ce titre, il s'agit d'une méthode très adaptée à un grand nombre de questions posées sur

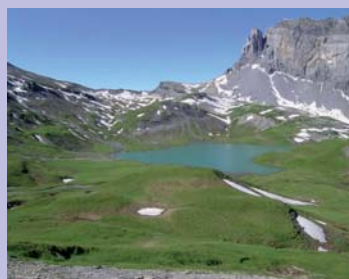
Planche hors-texte

Bassin versant du lac d'Anterne

LOCALISATION



PAYSAGE



Bassin versant



Lithosols
(calcschistes)



Colluvions de piémont
(marne+glaciaire)

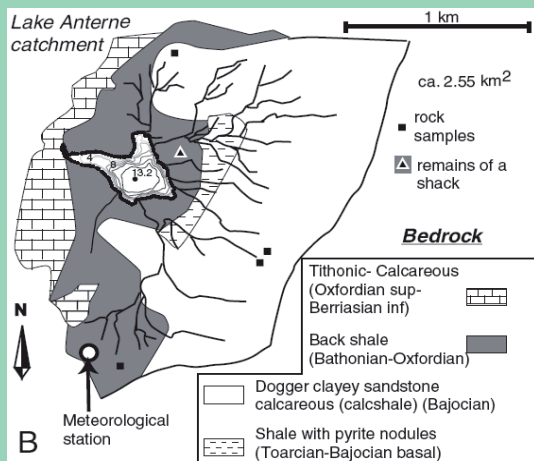


Lapiaz
(Tithonique)



Versant avec solifluxion
(marne)

ORGANISATION DES SOLS



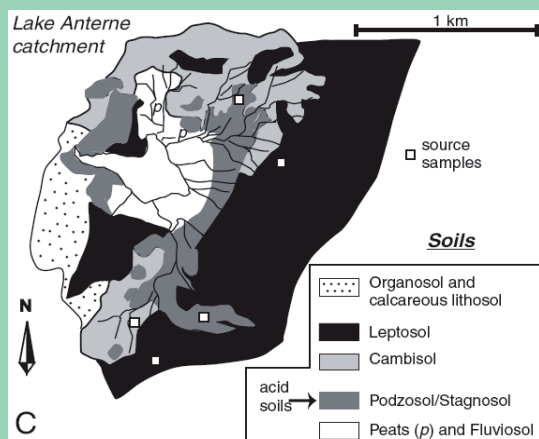
Cambisol (WRB, 2006)
Sol brun calcique (CPCS, 1967)
Calcisol (RP, 2008)



Podzsol (WRB, 2006)
Ocreux-Podzolique (CPCS, 1967)
Alcisol (RP, 2008)



Stagnosol (WRB, 2006)
Stagnogley (CPCS, 1967)
Reductisol (RP, 2008)



Regosol et parfois Leptosol (WRB, 2006)
Sol peu évolué (CPCS, 1967)
Lithosol parfois Regosol (RP, 2008)



Follic Umbrisol (WRB, 2006)
Humo calcique (CPCS, 1967)
Organosol (RP, 2008)

les matières organiques des sols à l'échelle du paysage. Nous avons par ailleurs constaté après d'autres auteurs, que cette méthode permet une discrimination simple et efficace des principaux horizons de sols en indiquant de manière globale le degré d'incorporation de la matière organique et le degré d'humification de celle-ci. Les indices HI et OI sont en ce sens des indicateurs de base pertinents. A ces indices, il convient d'ajouter des indicateurs sur les conditions de craquage des matières Organiques. Disnar a proposé d'utiliser un simple rapport (R400) entre le carbone des molécules craquées avant 400° et le carbone total du pic S2.. Notre analyse des pyrogrammes nous conduit à penser que l'utilisation des 5 familles proposées par Sebag et al., (2006) permet une meilleure approche des types de matières organiques présentes. Il faut cependant résister à la tentation d'interpréter de façon disproportionnée ces familles avec notamment l'envie de mettre en relation directement la température de craquage et l'âge des MO.

La pyrolyse RE semble par ailleurs une méthode adaptée au repérage d'activités de combustion de biomasse sur les sols.

Au bilan, à l'échelle des sols, la pyrolyse RE s'avère une pédosignature organique efficace. La question de la conservation de ce signal dans le bassin versant au cours du transfert puis dans les archives environnementales se pose alors. Il est à noter que cette méthode nous semble également devoir être utilisée dans les études sur le stockage de matières organiques. En effet, elle complète, à notre sens, très utilement le fractionnement granulométrique des matières organiques dans les sols tel que nous venons de l'utiliser récemment pour caractériser les matières organiques stockées dans des sols de montagne au Viet Nam (Podwojewski et al., 2011 - cf planche Hors-texte)

2.2.3. Signatures spectroscopiques et chromatographiques des matières organiques extractibles à l'eau des sols

2.2.3.1. Les matières organiques dissoutes issues des sols

Les matières organiques circulant sous formes dissoutes (MOD) dans les bassins versants sont un compartiment clef pour la compréhension du fonctionnement des écosystèmes. Elles sont au cœur des échanges de matières et d'énergie entre les écosystèmes terrestres (les sols) et les écosystèmes aquatiques. A ce titre, elles apparaissent incontournables dans les études sur les échanges entre sols et milieux aquatiques. En effet, l'essentiel des MOD circulant dans les eaux continentales provient de la dégradation des matières organiques dans les sols (Bishop et Pettersson, 1996; Ludwig et al., 1996; Hongve, 1999). C'est sous cette forme que le carbone organique dissous (COD), représentant environ la moitié du poids des MOD (Buckingham et al., 2008), est transféré par les rivières et les fleuves vers les océans, constituant ainsi environ 30% des apports annuels mondiaux de carbone aux océans (Ludwig et al. 1996).

Au niveau des sols, les MOD représentent un substrat et une source de carbone pour les micro-organismes (Marschner et Kalbitz, 2003; Maurice et al., 2002b). La mobilité des polluants dans le système sol-eau est aussi affectée par la présence de MOD qui permettent le transfert sous forme de complexes organiques de composés réputés peu mobiles comme les éléments traces métalliques ou les composés organiques hydrophobes (Zsolnay, 2003). Elles doivent ce rôle à leurs caractéristiques chimiques et structurales qui leur confèrent la possibilité de piéger ou de fixer des espèces chimiques variées minérales ou organiques telles que les pesticides, les composés aromatiques polycycliques ou les métaux lourds.

En fait, il est attesté depuis longtemps que la structure chimique de ces MOD est extrêmement complexe et variée (Baldock et Nelson, 2000). Il est certain qu'il y a une large continuité entre les formes particulières, colloïdales et dissoutes des matières organiques (Baldock et Nelson (2000). La définition des MOD sur la base d'une filtration à 0.2 ou 0.45 µm a ainsi un simple caractère opérationnel. Les MOD ainsi définies correspondent à un ensemble de composés depuis des composés simples aisément définissables structurellement (carbohydrates, lignine, lipides, hydrocarbures, composés polyphénoliques, acides aminés...) et des produits traditionnellement considérés comme de hauts poids moléculaires et non structurellement définis : les composés humiques.

Les quantités et la nature de la MOD dans les solutions de sol résultent de divers mécanismes de production, de dégradation et de transport. Il a été montré que ces matières organiques extractibles des sols (water extractable organic matter : WEOM) sont sous la dépendance du type de sols (Dawson et al., 2001), de la nature de la végétation (Hongve, 1999) et de l'activité biologique (Bolan et al., 2004).

L'essentiel du DOC des sols peut être considéré comme le produit final du métabolisme microbien des résidus organiques et de la litière (Bolan et al., 2004). Il convient toutefois de noter que l'exsudation racinaire est un facteur de production directe de matières organiques solubles dans les sols. Dans les écosystèmes prairiaux cette contribution peut s'avérer essentielle (Jackson et al., 1996). Enfin, il a très souvent été démontré que les interactions (adsorption, relargage, complexation) qui s'établissent entre ces produits organiques solubles des sols et la phase minérale, contrôlent dans une très large mesure, les exportations de ces matières hors de la couverture pédologique (Kaiser et al., 2001; Kaiser et al., 2002; Kaiser et Zech, 1998).

2.2.3.2. Caractérisation globale des Matières Organiques Dissoutes

La composition de la MOD est donc a priori très hétérogène, du fait de la diversité de ses sources et des différents processus l'affectant (dégradations, coagulation, etc.). Traditionnellement, son étude repose sur les fractionnements préalables en groupes de composés chimiques de propriétés voisines, suivant des protocoles chimiques et/ou physiques. En science du sol, c'est évidemment le cas du fractionnement opérationnel classique où le fractionnement est fonction de leur solubilité à différents pH : les acides fulviques solubles quel que soit le pH, les acides humiques insolubles pour des pH inférieurs à 2 et les humines insolubles quel que soit le pH.

Une autre stratégie, très adaptée à l'étude de la fraction extractible à l'eau des sols ou des matières organiques aquatiques faiblement concentrées, consiste à utiliser des propriétés globales de la MO comme révélateur de son état ou de sa composition. On comprendra que dans le cadre de nos études sur les recherches de signatures pédologiques dans les milieux aquatiques, ce soit ces méthodes sans fractionnement et sans préparation des échantillons qui aient été choisies. Il s'agit d'approches relativement simples et classiques de caractérisation globale de la matière organique :

a) Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV est la mesure d'absorption la plus courante pour la caractérisation de la MOD. L'absorption dans l'UV est liée à l'existence des transitions $\pi-\pi^*$ dans les cycles benzéniques et des fonctions alcènes et est donc reliée à l'aromaticité de la MOD (Traina et al., 1990). Cet outil peu spécifique ne permet pas d'identifier distinctement les classes de chromophores présentes. Pour cette raison, dans notre cas, seul le caractère aromatique de la MOD est estimé par le SUVA (Specific UV Absorbance), c'est-à-dire la mesure de l'absorbance spécifique à une longueur d'onde (souvent à 254 nm mais aussi parfois à une longueur d'onde dans la gamme 254-280 nm) relative à la concentration en COD (Leenheer et Croué, 2003).

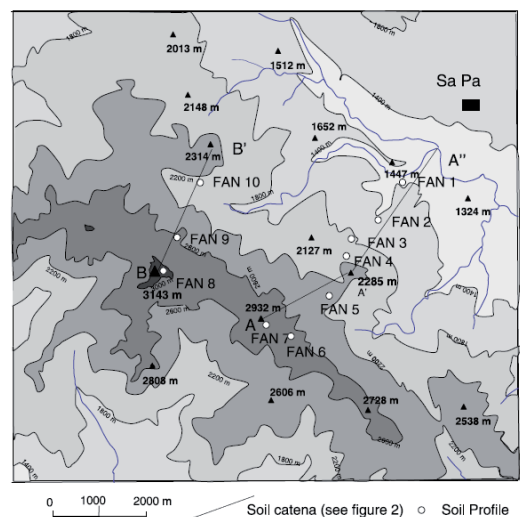
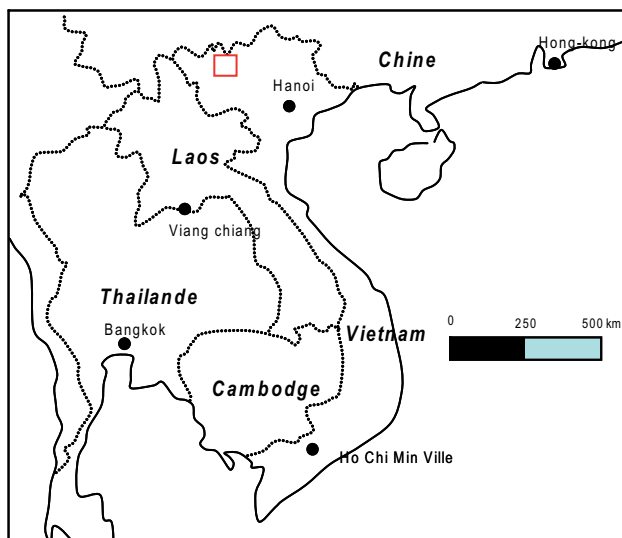
b) Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence est devenue au cours des dernières années une méthode de référence pour la caractérisation des MO. Bien que les molécules fluorescentes ne constituent qu'une partie de la MOD, celles-ci se caractérisent par des cycles aromatiques condensés, et/ou des chaînes aliphatiques fortement insaturées (Senesi, 1990; Miano et Senesi, 1992). La spectroscopie de fluorescence, par rapport à la spectroscopie UV, a l'avantage d'offrir une meilleure résolution des spectres. Ceci permet une discrimination plus aisée des échantillons de MOD (Kalbitz et al., 2003; Peuravuori et al., 2002). Elle offre également une bonne sensibilité pouvant expliquer qu'elle ait été appliquée à l'origine à la MOD marine (Coble, 1996; Parlanti, Wörz, et al., 2000), dont les concentrations sont faibles.

Les spectres peuvent être obtenus par différents modes spectroscopiques selon qu'on enregistre l'émission seule ou l'émission et l'excitation. La fluorescence à 3 dimensions, aujourd'hui la

Planche Hors-texte Mont FAN SI PAN

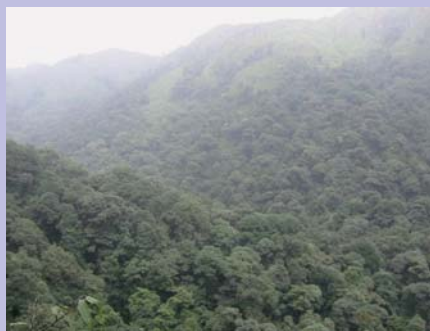
LOCALISATION



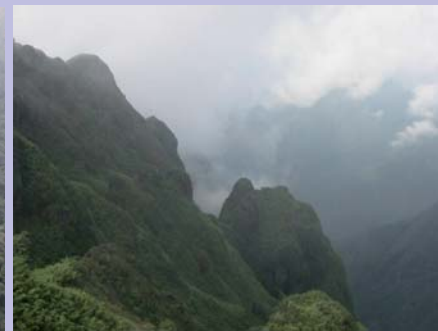
PAYSAGE



Rizière (vers 1200 m a.s.l.)

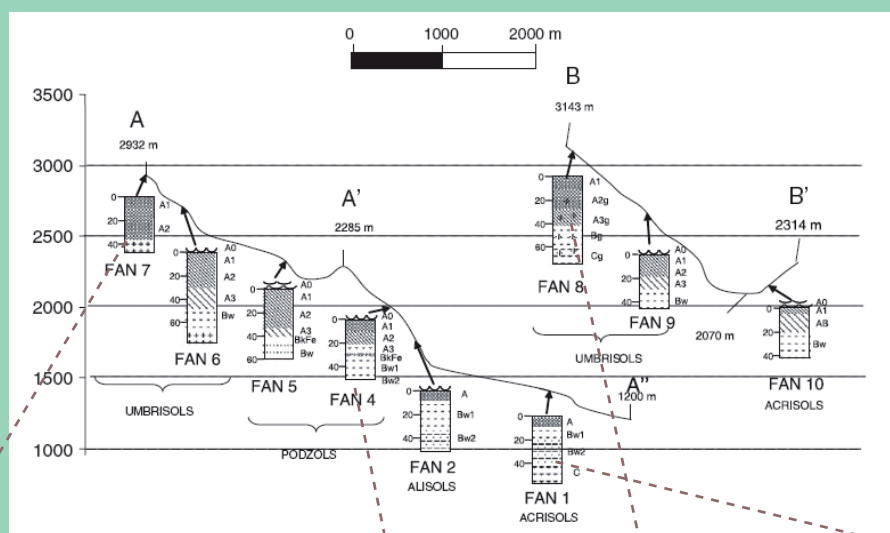


Forêt (vers 2000 m a.s.l.)



Forêt d'altitude - Rhododendron et bambous nains
(vers 2000 m a.s.l.)

ORGANISATION DES SOLS



Umbrisol (WRB, 2006)



Podzol (WRB, 2006)



Umbrisol (WRB, 2006)



Acrisol (WRB, 2006)

plus utilisée permet l'analyse globale de la MOD en enregistrant l'intensité et la position des maxima.

Par cette technique il est possible de différencier les échantillons car la position des maxima varie avec la nature et la structure des fluorophores et l'intensité est liée à la concentration du fluorophore. Cependant l'interprétation des spectres obtenus reste délicate puisque le nombre de fluorophores actuellement « identifiés » reste modeste (Parlanti et al., 2000 ; Coble et al. 1996).

C) Distribution par taille : Chromatographie d'exclusion

Les techniques les plus couramment utilisées pour la séparation par classes de taille sont l'ultrafiltration (UF) et la chromatographie par exclusion de taille (SEC : Size Exclusion Chromatography).

La chromatographie par exclusion de taille permet d'obtenir une répartition « continue » des molécules dans l'échantillon selon leur taille (exprimée en poids moléculaire rapporté à une molécule modèle). De cette répartition, il est possible d'extraire le poids moléculaire moyen en nombre de molécules (M_n), le poids moléculaire moyen en taille (M_w) et la « polydispersité » (M_w/M_n) qui fournit une idée de l'hétérogénéité de taille du pool de MO considérée (Chin et al., 1994; Peuravuori et Pihlaja, 1997; Q. Zhou et al., 2000). Cette technique de séparation/caractérisation, est peu adaptée à la récupération des différentes fractions et ne permet pas la séparation d'échantillons en quantités importantes (Her et al., 2002). Elle s'avère en revanche très adaptée comme méthode de caractérisation/comparaison de MOD.

2.2.3.3. Matières organiques dissoutes et pédosignatures

Les travaux ici présentés sont issus essentiellement des travaux des masters suivants toujours conjointement encadrés par Yves Perrette et moi-même :

Grand E. 2007. Caractérisation des matières organiques naturelles transférables extraites de trois types de sol du plateau du Revard par quatre méthodes différentes. **Master 2 Hydrogéologie et environnement.** Université d'Avignon

Quiers M. 2009. Transfert de MO en milieu epikarstique de Montagne. **Master 1 Ecosystème et environnement.** Université de Besançon

Guyard N. 2009. Etude du transfert de la MO dissoute au sein d'un système sol/karst. **Master 1 DRIME Université de Savoie.**

Ces travaux ont été par ailleurs présentés :

Pissot N, **Poulenard J**, Besombes JL, Fanget B, Guittonneau S, Saber AI, Deutsch L, Silvestre M, Perrette Y, **2009** Incidence d'une production de charbon de bois sur les matières organiques émises dans l'atmosphère et diffusées dans les sols. 2ième Séminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Communication orale)

Poulenard J, Parlanti E, Lazzarotto J, Fanget B, Perrette Y, Hustache JC, Dorioz JM, **2009.** Evolution saisonniere des caracteristiques (spectrofluorescence, chromatographie d'exclusion) des matieres organiques dans les eaux des Lacs perialpins (Annecy, Lemman) et de leurs affluents. 2ième Séminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

Fanget B, Perrette Y, **Poulenard J**, Mieg C, **2009** Suivi de l'évolution conformationnelle des matières organiques de sols extraites à l'eau. 2ième Séminaire du Réseau Matières Organiques RESMO **2009** ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

Grand E., Perette Y., **Poulenard J.**, Fanget B., Miège C., Pepin-Donat B., **2007** Incidence du type d'extraction sur la caractérisation des matières organiques naturelles transférables. Application sur des sols de montagne des Alpes du nord. Caractérisation par fluorescence en trois dimensions de matières organiques transférables de sols de montagne des Alpes du nord. 8^e colloque national de l'International Humic Substances Society. Lyon. 27-28 Novembre 2007. Poster

Grand E., Couset M., Perette Y., **Poulenard J.**, Fanget B., Miège C., Pepin-Donat B., **2007** Caractérisation par fluorescence en trois dimensions de matières organiques transférables de sols de montagne des Alpes du nord. 9^{ème} Journées Nationales de l'Etude des Sols. Angers 3-5 Avril (Communication orale) 161-162

Afin d'étudier la possibilité de définir des signatures des matières organiques susceptibles d'être transférées par l'eau dans les sols, nous avons mis en place une série d'études sur la fraction dissoute extractible à l'eau des sols (WEOM : Water Extractible Organic Matter):

Une des difficultés majeures repose ici sur le choix d'un mode d'extraction des matières organiques solubles qui soit à la fois répétable et représentatif des fractions organiques effectivement mobilisées par les flux hydriques en conditions naturelles. Pour répondre à ces deux impératifs nous avons mis en place une succession d'expériences sur différents sites avec différentes modalités d'extraction des WEOM (Figure 10)

:

- des méthodes d'extraction classiques par agitation au laboratoire pour pouvoir disposer de références stables
- des méthodes d'extraction sur colonnes au laboratoire pour mieux prendre en compte les dynamiques de mobilisation initiale lors des percolations d'eau
- des essais in-situ en utilisant un dispositif d'infiltrométrie par aspersion

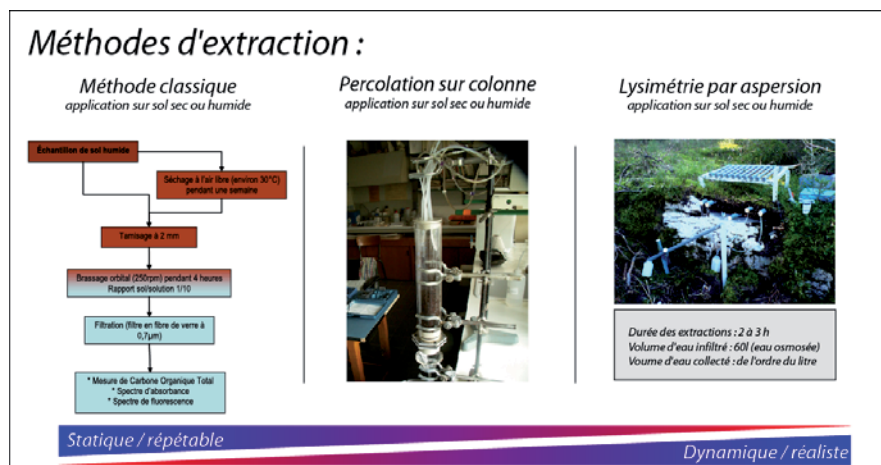


Figure 10. Modalité d'extraction des WEOM dans les sols

Dans tous les cas, les matières organiques dissoutes (soit après une filtration à 0.2 µm) sont caractérisées par leur spectre de fluorescence 3D. La figure 11 présente un exemple de spectres 3D de fluorescence des MOD extraites à l'eau d'un sol podzolique du plateau du Revard. On observe très clairement ici des variations de l'intensité relative des fluorophores α , α' (traditionnellement attribués aux produits humiques évolués pour α et aux produits humiques récents ou fulviques pour α' – cf Parlanti et al., 2000) et γ (classiquement attribué aux molécules de type protéines - protein like - cf Parlanti, et al., 20000). On comprend la tentation de se servir de ces spectres 3D comme d'une signature des matières organiques dissoutes issues du sol

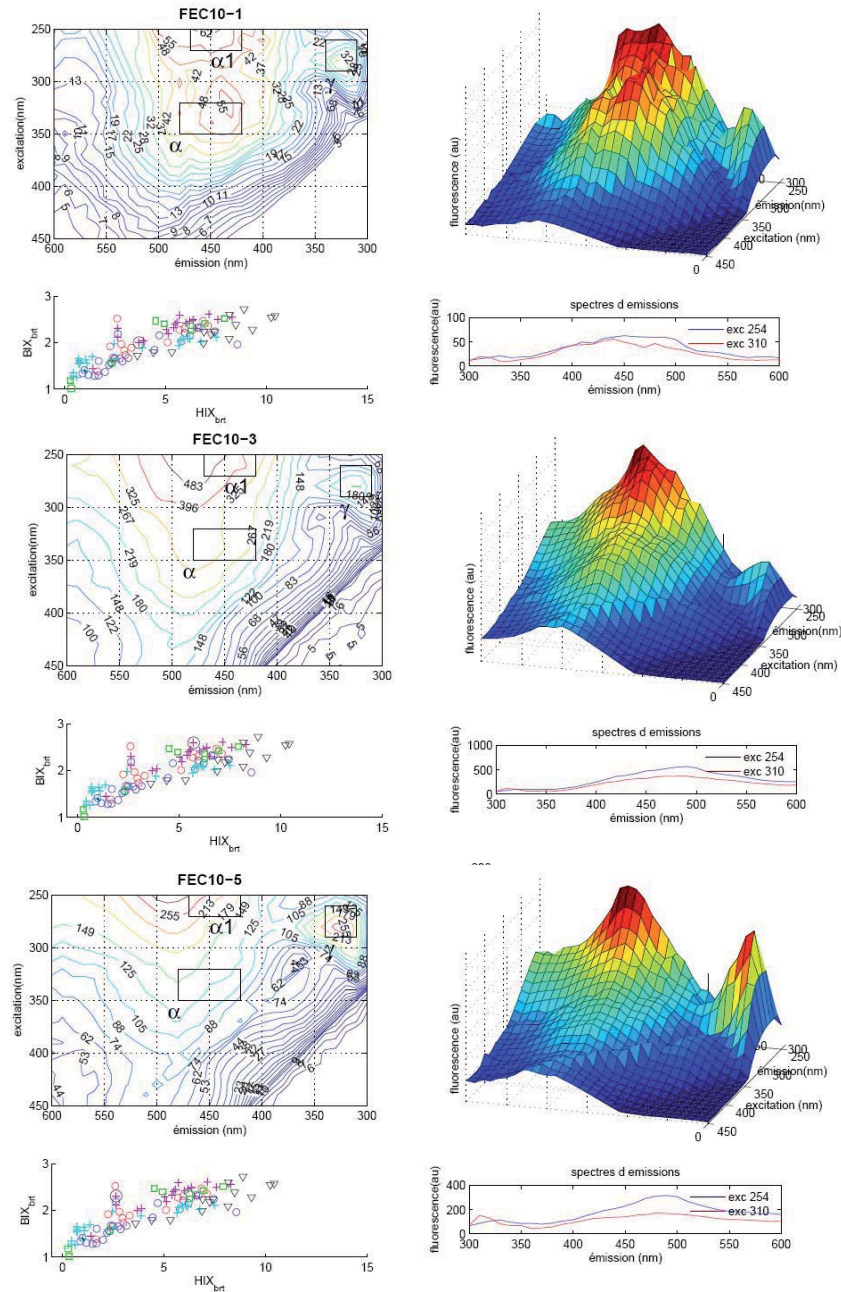
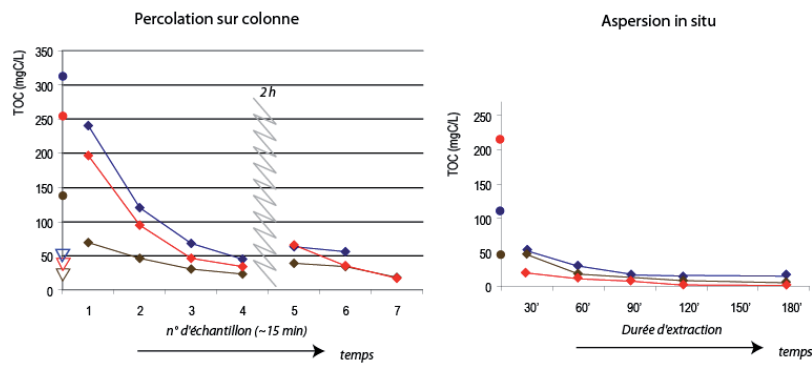


Figure 11. Spectres de fluorescence des horizons d'un Podzol humo-ferrugineux.

Les expériences réalisées par percolation sur colonne et par aspersions sur le terrain (Figure 12) mettent en évidence l'importance des conditions d'humidité antérieure sur la quantité (rendement d'extraction) (Figure 12a) mais aussi sur la qualité des matières organiques extraites (Figure 12b).

Quantité de matières organiques extraites



Qualité de matières organiques extraites (spectroscopie)

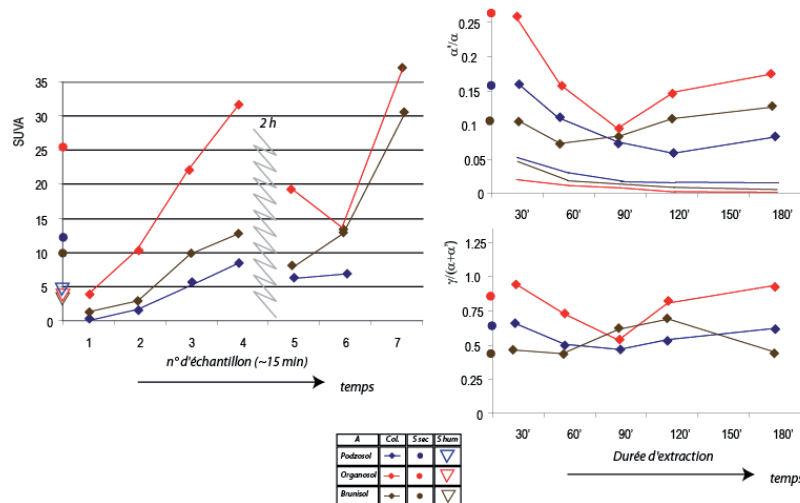


Figure 12. Comparaison des modes d'extraction des WEOM

De manière générale sur le terrain et sur colonne on observe un épuisement progressif de la fraction extractible. Dans le même temps on constate que les molécules extraites sont de plus en plus aromatiques avec un SUVA croissant. En spectroscopie de fluorescence, le schéma général consiste en une première baisse des rapports α'/α et $\gamma/(\alpha+\alpha')$ puis une augmentation des mêmes rapports dans une deuxième phase. L'introduction d'un arrêt de la percolation modifie l'évolution globale et constitue comme un retour en arrière dans la dynamique en permettant à nouveau une extraction plus importante et un changement dans la nature des matières organiques extraites.

Cette observation est tout à fait classique. Kalbitz et al., (2000) notent par exemple **"one of the most consistent findings in both field and laboratory studies is that DOC concentration increase following rewetting after dry periods"**. Trois hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène observé de manière récurrente à la fois dans les expériences de laboratoire et lors des suivis de terrain: i) le surplus de COD résulte d'une moindre "métabolisation" du COD en période de sécheresse; ii) le surplus de COD résulte d'un turn-over accéléré de la biomasse microbienne produisant de grandes quantités de métabolites solubles; iii) le surplus de COD résulte de la dissolution de MO rendues accessibles à l'eau du fait de la déstructuration physique du sol suite à sa dessiccation. D'après certains auteurs, la forte proportion de bases hydrophiles trouvée lors des épisodes de ré-humectation irait dans le sens d'une origine du surplus de MOD à partir de la biomasse microbienne du sol (e.g. Christ et David, 1996). D'après d'autres auteurs, l'intensité du "flush" serait d'autant plus forte que l'intensité de la sécheresse est forte et que la température est élevée (Tipping et al., 1999).

Les expériences de simulation par aspersion se sont révélées peu répétables quant aux quantités extraites, à la dynamique de cette extraction et à la stabilité des composés extraits. Nous avons ainsi constaté des signatures de fluorescence plus variables en un même point (selon les conditions d'humectation antérieure, durée de l'épisode, temps depuis le dernier arrêt...) qu'entre des points différents (type d'horizon, type de sols). Les analyses par chromatographie d'exclusion (Figure 13) apportent une première série de réponses pour expliquer cette variabilité.

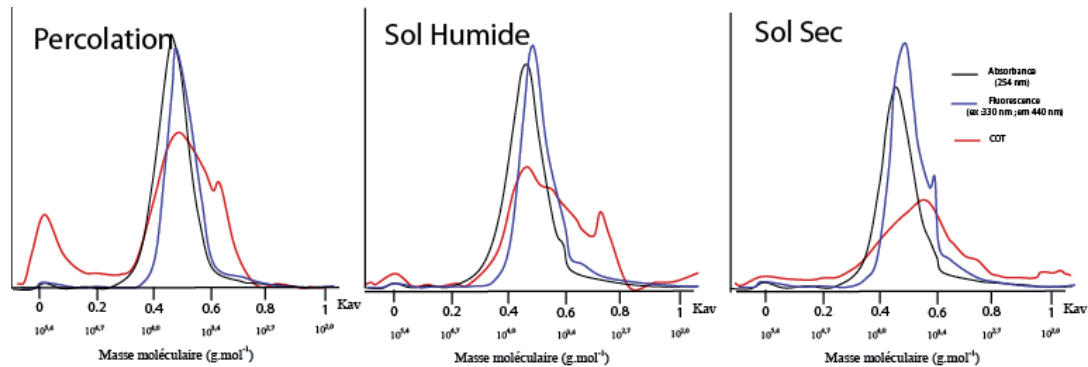


Figure 13. Chromatographie d'exclusion des extraits aqueux d'un sol avec différentes modalités d'extraction

Les chromatographies mettent en évidence que les mêmes types de produits humiques sont extraits dans les différentes situations avec une distribution unimodale de la fraction absorbant à 254 nm et fluorescent au couple ex 330 nm ; em 440 nm autour de 1000 à 10 000 Dalton. En revanche on constate grâce au couplage d'un détecteur TOC sur la chromatographie d'exclusion (travail de B. Fanget) l'existence et l'abondance de molécules représentant une grande masse de carbone mais n'absorbant pas et ne fluoresçant pas. Des molécules de ce type et à poids moléculaire élevé (plusieurs centaines de milliers de Da) sont mobilisées lors de l'extraction par percolation alors qu'elles n'apparaissent pas dans les extraits par agitation. En revanche, des molécules ayant la même propriété mais de poids moléculaires faibles (autour du millier de Da) sont extraites par percolation et sur sol humide mais ne sont plus extractibles sur des sols séchés. Une part de la variabilité constatée dans les matières organiques extraites pourrait donc venir de la capacité de mobilisation de ces molécules (vraisemblablement de la famille des polysaccharides).

L'étude par chromatographie de l'évolution de matières organiques extraites à l'eau d'un sol apporte une deuxième série de réponses. Un échantillon de MO extraite d'un Horizon A d'un sol brun (rapport sol/solution 1/10 ; 4h d'agitation) et filtré (filtration 0.22 µm) est simplement laissé en condition stérile dans le noir à 20°C. Les chromatographies successives qui sont réalisées au cours du temps (Figure 14) montrent une complète réorganisation des molécules organiques au cours du temps dans la solution elle-même.

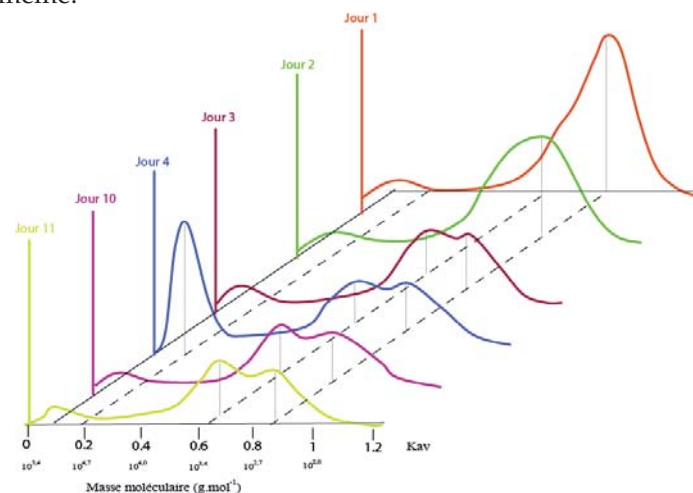


Figure 14. Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique pour un échantillon d'extrait aqueux de sols

Au bilan, nos études montrent que les analyses par spectroscopie d'absorbance et de fluorescence des MOD constituent de bons indicateurs de la nature globale des matières organiques mobilisées (avec notamment des indices permettant de repérer des matières organiques issues de l'activité biologique récente et de la transformation initiale des MOF). Elles seront tout à fait pertinentes pour établir des bilans globaux à l'échelle d'un bassin versant. Mais les signatures observées sont trop dépendantes des conditions de mobilisation pour pouvoir être utilisées directement comme pédosignatures. En effet dans la plupart des cas la variabilité temporelle dépasse la variabilité spatiale. Les questions de nature des composés extraits, de cinétique d'extraction et d'évolution des conformations des matières organiques rendent impossible en première approximation l'utilisation de ces outils à des fins de traçage spatial.

Par ailleurs et bien que cela n'ait pas constitué l'objectif de nos recherches, nos travaux sur la dynamique des WEOM apparaissent **très cohérents avec la vision nouvelle des substances humiques** (Burdon, 2001; Piccolo, 2001; Sutton et Sposito, 2005) considérées non plus comme des macromolécules stables de plusieurs milliers de Da mais plutôt comme des collections de diverses molécules de faible poids moléculaire formant des associations dynamiques stabilisées par des interactions hydrophobes et des liaisons hydrogènes (Burdon, 2001; Piccolo, 2001; Swift, 1999).

En conclusion, l'absence de relation entre typologie des volumes pédologiques et signatures des matières organiques extractibles à l'eau **nous conduit à rejeter dans un premier temps l'utilisation de ces signatures comme empreintes pédologiques.**

Cependant, une série d'expériences d'infiltrométrie réalisées dans l'Alpage des Cornettes de Bises (Cf les papiers JEQ **A14** et Water Research **A17**) conduit à modérer la conclusion précédente. Dans cet alpage, des séries d'expériences par infiltrométrie à aspersion sont réalisés sur des sols de reposoir à nitrophile et sur des pelouses à paturin. Dans les deux cas, des pluies sont simulées sur une bouse récente (moins de 24 heures) et en l'absence de bouse. La figure 15 suivante présente les rapports des principaux pics de fluorescence.

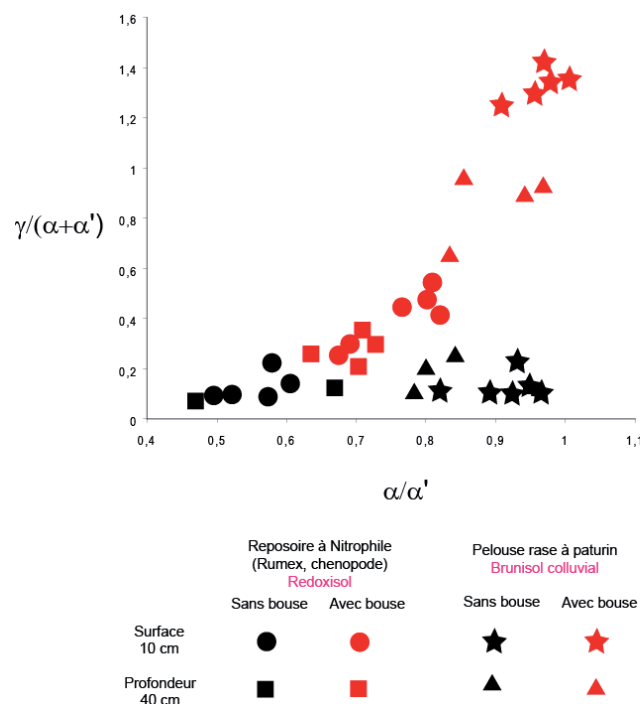
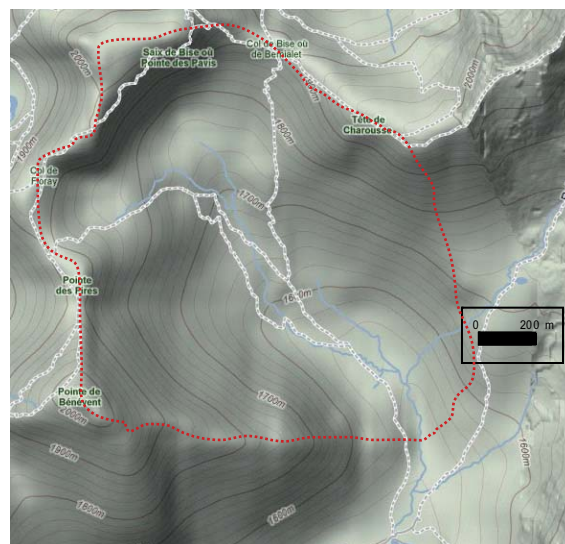
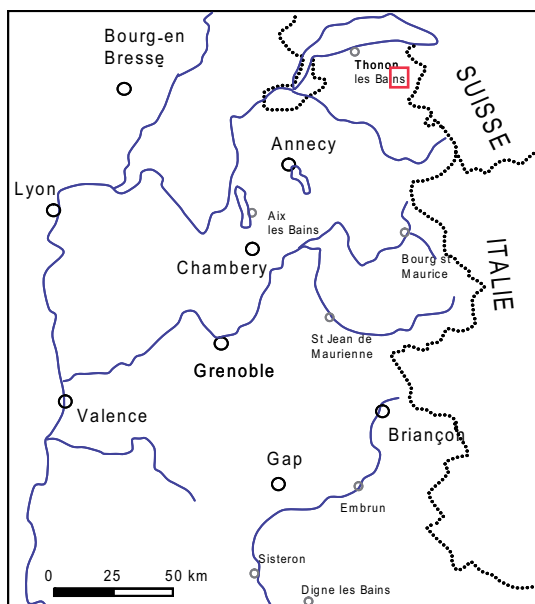


Figure 15. Position des extraits récupérés par infiltromètre à aspersion dans un diagramme $\gamma/(\alpha+\alpha') = f(\alpha/\alpha')$

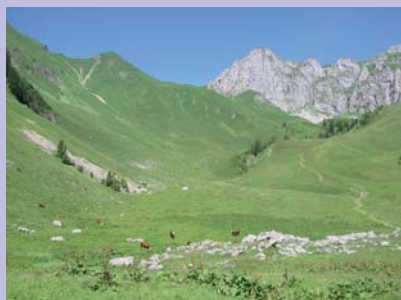
Planche hors-texte

Bassin versant de l'Alpage de Bise

LOCALISATION



PAYSAGE



Formation végétale	Espèces caractéristiques	Environnement	Qualité pastorale
Pelouses maigres acido-philes (Nardae)	Nard raide, Canche flexueuse, Gentiane pourpre, Fétuque rouge...	Faibles pentes, sols acides, milieux pauvres, végétation basse	Médiocre à mauvaise
Pelouses moyennes sèches calcicoles	Laiche toujours verte, Sestélie bleue, Thym serpolet, Fétuque rouge...	Pentes fortes, milieu sec, calcique	Peu exploitée en raison de leur position topographique
Pelouses à Pâturin des Alpes (Gazon)	Fétuque rouge, Crételle, Grand plantain, Pâturin des Alpes, Lotier corniculé...	Replats, végétation rase	Très bonne
Pelouses grasses méso-philes (Pente à Triseté)	Dactyle aggloméré, Triseté doré, Chiraphylle hémisphérique, Géranium des bois, Grande Astrance...	Mi versants réguliers, milieu calcique, sol riche, végétation haute et dense	Élevée
Pelouses grasses nitro-philes (Zone à Rumex alpin)	Rumex alpin, Agrostide commun, Filole des Alpes, Triseté des prés...	Replats à proximité des ruisseaux, sol tassé par les séjours prolongés des troupeaux, matière organique en excès	Le Rumex, espèce nitrophile non consommée, empêche une pâture homogène sur la station
Zone humide (Marais)	Populage, Seneçon des Alpes, Menthe sylvestre...	Conditions hydromorphes, sol humifère	Station non pâturée

ORGANISATION DES SOLS

Faciès	Reposoir à Rumex	Gazon à Paturin	Hautes herbes à Triseté	Nardae	Landes à Ericacées
Fonction pastorale	Reposoir	Pâturage intensif et précoce	Pâturage extensif et tardif	Pâturage extensif	Passage
Productivité	Maxi	Moyen	Maxi	Faible	Faible
Retour au sol biomasse Epigée (%)	100	10-20	50-80	80-100	100
Prélèvement par pâturage	Faible	Maxi <i>Forte appétence</i>	Moyen-faible <i>Appétence faible au delà de juillet</i>	Faible <i>Appétence faible</i>	Nul
Légumineuses (%)	0	10-20	10	0-5	0
Déjections (intensité)	Maxi	Moyen	Moyen-faible	Faible	insignifiante
SOLS (eau, réserves en bases)	Sols divers	Sols bruns calciques alluviaux <i>(souvent irrigation topographique)</i>	Sols bruns calciques	Sols bruns acides sur moraines et sur lias en place <i>(RFU faible)</i>	Sols bruns ocreux sur lias en place

Tableau 2. Sols drainants. Typologie des faciès pastoraux.

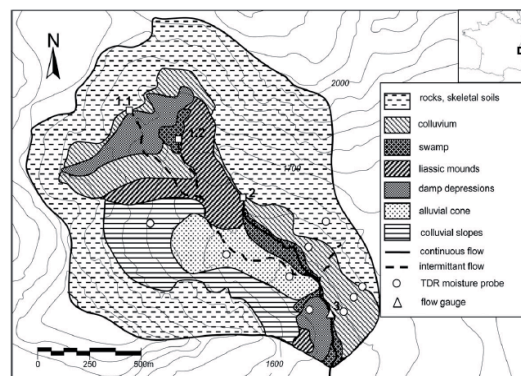


Fig. 1 – Location of the study site, geomorphological units, and equipment in the watershed. Points 1.1, 1.2, 2, and 3 indicate noteworthy points in the hydrological network.

Pelouse à Triseté doré
Gazon à Paturin



Cambisol (WRB, 2006)

Pelouse à Nard raide



Podzol (WRB, 2006)

Reposoir à Rumex



Gleysol (WRB, 2006)

	Sols artificialisés chemins	Sols confinés à pélosols	Sols hydromorphes alluviaux
Couverture végétale	Sols nus	Selon l'usage : Prairie nitrophile à rumex	Végétation de bas marais calcicoles
écoulement de surface	ruissellement hortonien	ruissellement lié à saturation	ruissellement lié à saturation
Fonctions pastorales	déplacement collectif du troupeaux	Reposoir	Accès eau

Tableau 3. Sols imperméabilisés. En grisé type de station retenus pour les suivis (cf texte)

Sol brun calcique (CPCS, 1967)
Calcisol (RP, 2008)

Sols bruns ocreux/Ocreux pod. (CPCS, 1967)
Alocrisol (RP, 2008)

Gley (CPCS, 1967)
Reductisol (RP, 2008)

On constate que :

- i) les situations initiales (sans bouse) apparaissent clairement distinctes sur la base du rapport α/α' avec des quantités relatives plus importantes de α' (« acides humiques récent ») sous Rumex
- ii) les expériences de pluies sur bouse conduisent à l'exportation de MOD marquée par de très hautes teneurs relatives en γ (protein like) et ce tant en surface qu'en profondeur. Il en résulte que les MOD issues des sols avec des bouses récentes sont clairement discriminées
- iii) Dans le cas d'un sol à très forte charge pastorale moyenne (Rumex) l'effet de mobilisation des protéines-like semble plus modéré, on constate cependant une augmentation du rapport α/α' qui n'est pas observé sous gazon.

L'abondance de protein-like liée à la mobilisation de matière fécale est une observation logique. Ce résultat également observé dans les rivières a conduit certains auteurs à proposer d'utiliser l'intensité de ce γ comme un marqueur de l'état des cours d'eau (Baker et al., 2003; Baker et Inverarity, 2004). Sans préjuger ici du caractère conservatoire de ce signal dans le réseau hydrographique et sans remettre en cause notre conclusion sur l'incapacité de la fluorescence à constituer une pédosignature utilisable, il faut cependant noter ici qu'en première approximation, nous semblons pouvoir disposer d'un marqueur simple de pollution fécale pouvant, selon les contextes, être utilisé comme marqueur de l'activité pastorale ou de l'épandage de matières organiques d'origines fécales (fumier ou lisier).

2.2.4. Résonance Paramagnétique Electronique

2.2.4.1. La Résonance Paramagnétique Electronique

L'électron a un mouvement de rotation sur lui-même caractérisé par le nombre quantique de spin dont les valeurs propres $\pm 1/2$ correspondent aux deux orientations que peut prendre le spin dans un champ magnétique, l'une parallèle, l'autre antiparallèle au champ. Deux niveaux énergétiques en résultent, niveaux entre lesquels des transitions peuvent être induites. Le but de la résonance paramagnétique électronique RPE ou ESR (Electron Spin Resonance) est précisément d'étudier ces transitions

La mesure de la réponse d'un échantillon soumis à un champ magnétique extrême assez intense nous apporte donc des informations sur le nombre d'électrons non appariés, en nombre de spins par gramme. Mais dans un certain nombre de cas, une structure hyperfine provenant des interactions entre les électrons non-appariés et leurs noyaux apparaît. Ces structures permettent de donner des informations sur le nombre et le type de noyaux interagissant avec l'électron libre et par là-même sur la structure chimique des radicaux libres.

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_s ($m_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_s = -1/2$ et $m_s = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_s g \mu_B H$, où g est le facteur de Landé quand il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par le *facteur* g , et μ_B (qui est quelquefois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique (champ hyperfréquence ou micro-onde) perpendiculaire au premier et d'amplitude bien plus faible, ayant une fréquence ν , un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les 2 niveaux concernés, c'est-à-dire $g \mu_B H$, se trouve identique à $h\nu$. C'est à cette valeur spécifique de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H$$

avec g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou *facteur* g généralement; μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24}$ J. T⁻¹) ; H = valeur du champ magnétique à la condition de

résonance; h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J. s) ; ν = fréquence du champ micro-onde; E_f = énergie de l'état final; E_i = énergie de l'état d'origine.

Pour des raisons de sensibilité, dans la majorité des spectromètres RPE, c'est la première dérivée de l'absorption A (dA/dH) qui est enregistrée et la courbe représentant l'absorption est obtenue en intégrant la courbe dérivée.

Chaque signal ainsi enregistré est caractéristique de l'élément magnétique en présence et des interactions que cet élément ressent. Ces informations s'obtiennent à partir de (i) la valeur du champ de résonance (qui informe sur le facteur g de l'ion magnétique en question), (ii) l'aire en dessous de la courbe d'absorption (qui informe, entre autres, sur le nombre de spins présents) et (iii) la mi-largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption (qui informe sur les interactions ressenties par les spins).

2.2.4.2. La Résonance Paramagnétique Electronique et la matière organique des sols

Les études utilisant la RPE dans les sols ont montré, dès les années 70, que les substances humiques contenaient de nombreux radicaux libres (Schnitzer et Skinner, 1969; Senesi et Schnitzer, 1977). Dans un deuxième temps, les recherches ont confirmé que le radical dominant est de type semiquinonique comme cela avait été proposé initialement par Steelink et Tollin, 1962. Riffaldi et Schnitzer, (1972b); Riffaldi et Schnitzer, (1972a); Schnitzer et Levesque, (1979) ont par ailleurs fait la démonstration que le degré d'humification est positivement corrélé avec la concentration en radicaux libres.

Les processus d'humification conduisent ainsi de manière dominante à l'action de radicaux libres sur des matériaux phénoliques. Pour être stabilisés dans la matière organique, les radicaux libres formés doivent être piégés (mis en cage) pour que les réactions d'oxydation cessent. Les composés « piègeurs » sont principalement des phénols qui agissent donc comme des antioxydants en piégeant les radicaux libres hyper réactifs. Ils permettant ainsi une protection de la MO face à des mécanismes de dégradation (Rimmer, 2006).

Cette place centrale donnée aux piègeages des radicaux libres par des phénols dans les mécanismes de stabilisation des MO permet, selon certains auteurs, d'expliquer, d'un point de vue chimique, la genèse du « pool » de MO du sol récalcitrant et partiellement la genèse même des substances humiques. Cette vision est de nouveau en cohérence avec la vision moderne des substances humiques (cf Sutton et Sposito, 2005).

2.2.4.3. La Résonance Paramagnétique Electronique comme pédosignatures

Les travaux ici présentés sont en cours de publications dans :

Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Blondel T., Lombard C., Protière M., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguët-Covex C., 2011. *Traçage de la Matière Organique Naturelle à l'échelle de bassins versants* In : **La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Volume II. Applications.** P. Bertrand (ed). Collection Grenoble Sciences. Sous presse

Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Lombard C., Protière M., Blondel T., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguët-Covex C. *EPR barcodes for tracing Natural Organic Matter at broad space and time ranges. Analytical chemistry. Révisions modérées*

Perrette Y., **Poulenard J.**, Protière M., Fanget B., Lombard C., Miège C., Pepin-Donat, B., *Discrimination of the soil source of organic matters trapped in modern speleothems by the use of EPR signatures. En preparation pour Chemical Geology*

Ils ont été abondamment présentés tant à la communauté française et internationale de RPE que de celle de sciences des sols (cf liste bibliographique)

a) Introduction

De très nombreux travaux ont été donc accomplis notamment dans les années 70 sur la caractérisation des radicaux libres piégés dans la MO des sols par Résonance Paramagnétique Electronique. Cependant dès 1972, Schnitzer and Khan écrivaient dans leur livre de référence « humic substances in the environment » que l'utilisation des bandes RPE pour avancer en terme de connaissance sur les MO des sols risquait de s'avérer limitée alors que cette technique pourrait être très intéressante comme traceur : " *useful structural deductions cannot be made from Electron Spin Resonance Spectrometry measurements but these are particularly valuable as fingerprints in ecological studies*"

C'est cette idée, un peu oubliée, que nous avons souhaité tester au cours d'une série de travaux sur l'utilisation potentielle de la RPE comme pédosignature. Ces recherches ont été menées pour l'essentiel dans le cadre du projet ANR RPE DYNAMONT. De manière évidente, ce projet reposait sur des échanges et une collaboration entre une spécialiste de RPE (B. Pepin-Donat) et des naturalistes travaillant sur les sols, les eaux, les sédiments, les stalagmites.

L'utilisation des radicaux libres de la matière organique des sols étudiés par RPE comme traceurs d'origines des MO et des MES à l'échelle d'un bassin versant repose sur les fait suivants :

Les radicaux libres sont :

- omniprésents
- stables dans une grande gamme de temps et d'espace
- discriminants parce que piégés dans des structures semiquinoniques qui dépendent elles-mêmes :
 - * des types de MO d'origine
 - * des mécanismes d'incorporation de cette MO fraîche
 - * du degré d'humification

Encadré méthodologique I. Acquisition et traitement des spectres RPE

Les spectres RPE ont été ici acquis par Brigitte Pepin-Donat au spram sur un spectromètre EMX Brucker fonctionnant à 9 GHz à température ambiante.

Les spectres RPE des sols présentent entre 3460 et 3250 G des variations d'absorbance induites par les radicaux semiquinoniques piégés dans différents environnements moléculaires. Ces épaulements correspondant à différentes espèces sont stables et peuvent être considérés comme des signatures de la matière organique.

Les spectres sont donc déconvolués pour retrouver à la fois, la tendance générale du signal RP (non – dépendant de la MO) et les pics (combinaisons de gaussiennes et/ou lorentziennes) correspondant aux différentes espèces. Ces pics sont désignés par une lettre grecque.

La présence ou l'absence et la proportion de chaque espèce (caractérisée elle-même par un facteur g, une position en champ..) constitue une signature représentée par une sorte de code barre (cf Figure 16).

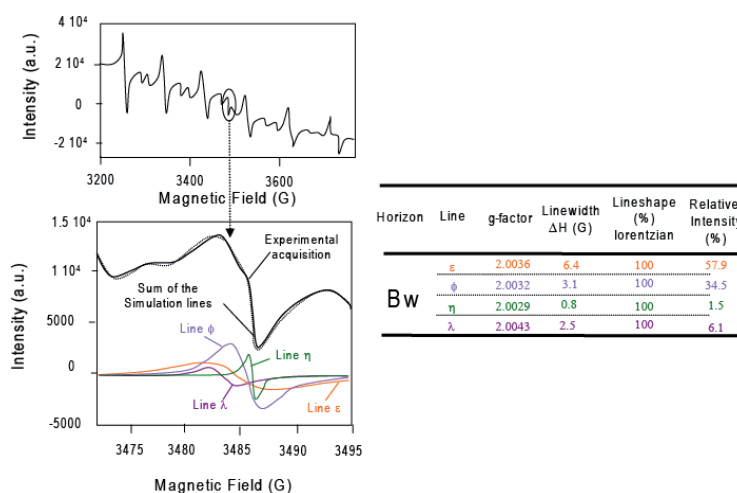


Figure 16. Procédure de traitement des spectres RPE. Simulation du spectre par somme de lignes

b) Principaux résultats

Dans un premier temps, nous avons mené une série de mesures sur des sols de différents bassins versants et environnements afin de tester le caractère discriminant du signal RPE. Dans le bassin versant du Mercube (cf Planche hors-texte), il s'agissait de vérifier la capacité de la RPE à donner un signal contrasté entre les horizons d'un même profil et entre des profils correspondant à la même pédogenèse globale (brunification) mais avec des usages différents (forêt/culture) (Figure 17)

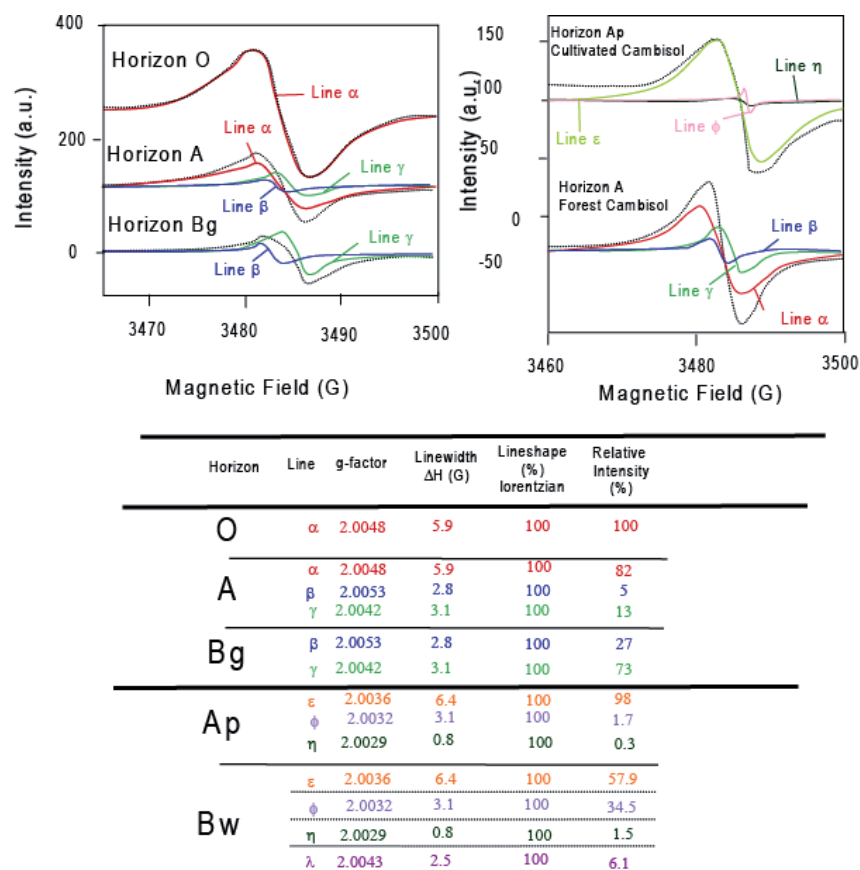


Figure 17. Caractéristiques des bandes constitutives du spectre RPE de sols du Bassin versant du Mercube

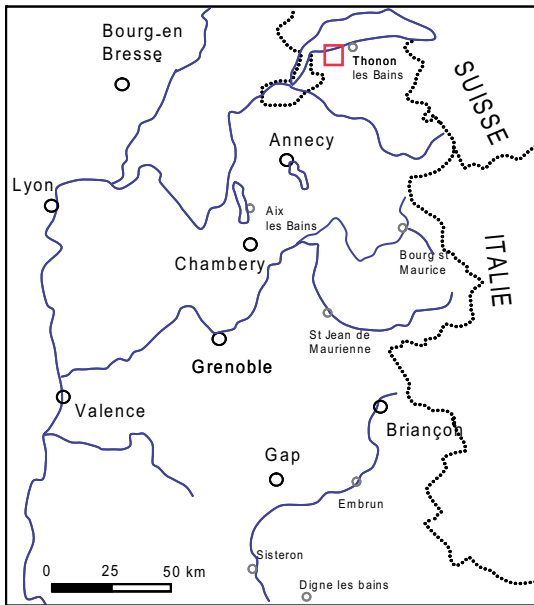
On constate ici que les espèces radicalaires présentes sont très clairement différentes entre les horizons d'un même profil et surtout très différentes entre les types de sols. Sans que les spectres aient été mesurés dans des conditions permettant des quantifications rigoureuses, on observe cependant une diminution des concentrations radicalaires avec la profondeur. Avec la profondeur les espèces caractérisées par des raies fines (ΔH) deviennent majoritaires ce qui témoigne d'une stabilisation des radicaux libres (diminution des temps de relaxation ou de l'interaction avec les voisins) et une maturation de la MO.

La même capacité globale du signal RPE à discriminer de manière générale les types d'environnements pédologiques est également observée dans un contexte pédologique très différent (sols des plateaux kartsiques du Vercors). On observe en effet des espèces (correspondant à des radicaux semi-quinoniques dans des environnements distincts) tout à fait différentes entre organosols et calcsols sous forêt ou prairie (Figure 18). On doit remarquer ici de très faibles variations du signal entre les horizons d'un même profil et ce en particulier sous végétation graminéenne.

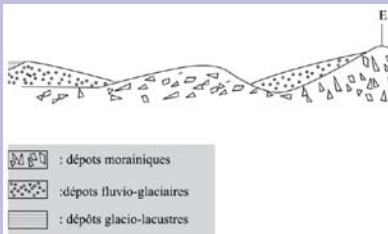
Planche Hors-texte

Bassin versant du Mercube

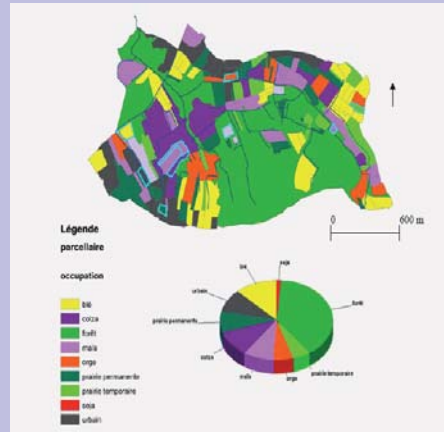
LOCALISATION



PAYSAGE



Géomorphologie



Mode d'occupation des sols (année 2006)



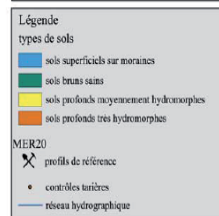
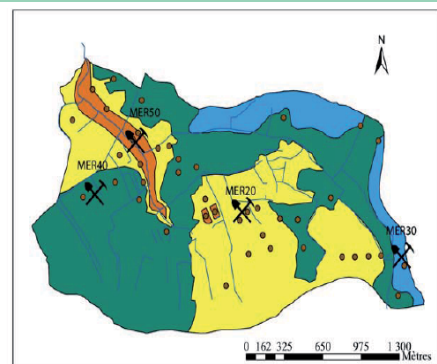
ORGANISATION DES SOLS



Gleysol (WRB, 2006)
Pseudogley (CPCS, 1967)
Redoxisol à horizon reductique
de profondeur, argileux (RP, 2008)



Cambisol (eutric) (WRB, 2006)
Sol brun eutrophe et
SB calcique (CPCS, 1967)
Calcisol (RP, 2008)



Cartographie
sommaire des sols
(Renaud, 2006)

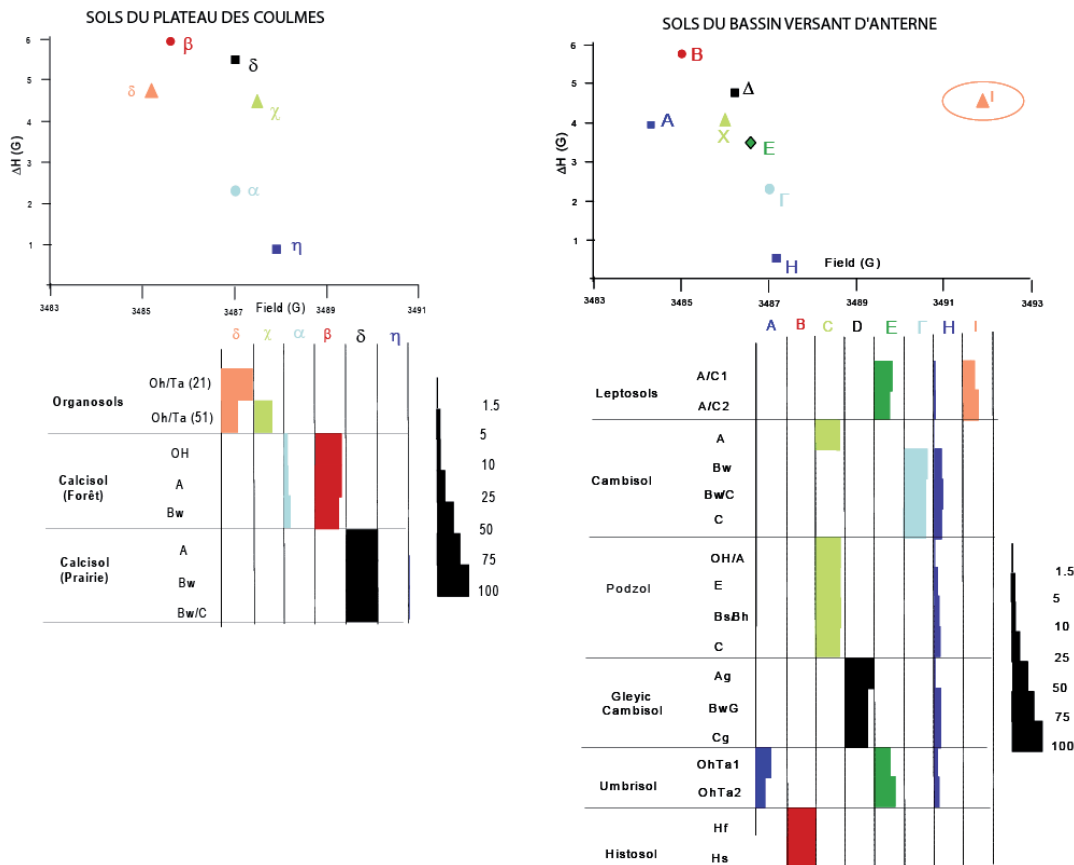


Figure 18. Bandes RPE des sols du plateau des Coulmes et du bassin versant du lac d'Anterne

Enfin, sur le bassin versant du lac d'Anterne (Figure 18), il apparaît qu'un certain nombre d'espèces sont communes à des types de sols présentant des pédogenèses ou des états d'évolution différents (bande C, E, H). La bande H présentant un ΔH faible (bande fine) est à associer à des matières organiques très matures. Il est vraisemblable qu'il s'agisse ici d'une MO fossile et contenue dans les roches mères sédimentaires du bassin. Le fait de retrouver cette bande dans toutes les unités de sols (hormis les histosols) du bassin est cohérent avec l'origine « géologique » de cette matière organique. A l'inverse la bande B très large témoigne de la MO peu évoluée des histosols du bassin. Pour le reste et sans doute en relation avec la relative homogénéité des sources de MO dans ce bassin versant prairial d'altitude, les bandes repérées varient très peu avec la profondeur et entre les sols. Il reste que la combinaison (absence/présence) des bandes permet de distinguer les principales unités pédologiques du bassin.

c) Bilan provisoire sur la RPE comme pédosignatures

Notre première série d'expériences visait à tester l'hypothèse selon laquelle la signature RPE, constituée par la présence/absence et l'intensité de bandes RPE caractéristiques d'espèces semiquinoniques, des sols d'un bassin versant pouvait être discriminante des grandes unités pédologiques. Les résultats ici synthétisés permettent dans une très large mesure de valider cette hypothèse. Nous avons ainsi mis en évidence la capacité de la signature RPE à discriminer les types de sols dans trois bassins versants de nature très distincte. Dans un certain nombre de cas, une distinction des horizons semble même possible.

La méthode présente ainsi un très gros potentiel pour tracer les origines pédologiques des matières organiques. Il reste que la signification exacte des bandes repérées n'est pas connue. Elles sont ici simplement considérées comme des témoins ou sondes naturelles stables permettant de discriminer la combinaison entre i) des conditions d'évolution et ii) des type de MO source. Outre la difficulté d'accès et son corolaire, le faible nombre d'échantillons étudiables avec un effort analytique

raisonnable, ce manque de signification directe des bandes constitue un des points faibles de la méthode.

Par ailleurs, il est certain que nous avons mis en évidence l'efficacité de cette technique sur des situations relativement simples (avec un nombre de sources réduites). Nous sommes contraints ici de nous interroger sur la capacité des mêmes outils à gérer des situations avec une haute diversité de sources potentielles.

2. 3. Géochimie minérale

2.3.1. Introduction

L'utilisation de la composition minéralogique et géochimique des sols comme marqueur de leur évolution est à la base même de la discipline. Il est hors de question de faire ici le bilan de ces recherches qui ont établie les relations complexes entre phases minérales, histoire, processus pédogénétiques et dynamique des sols.

Notre problème est de sélectionner parmi les outils, les quelques approches ou méthodes permettant de signer les grands processus pédologiques et/ou les principaux compartiments de la couverture pédologique.

Parmi ces méthodes, la plus classique consiste à étudier les éléments majeurs des roches et des sols. De ces analyses dérivent toute une série de stratégies utilisant soit des rapports (par exemple les classiques Chemical Index of Alteration (CIA) ; (Nesbitt et Young, 1984) ; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio ; (Ruxton, 1968) ; et Bases/ R_2O_3 ratio (Birkland, 1999), soit des cumuls (par exemple le calcul de la Réserve Total en Base ; (Herbillon, 1986) soit enfin des bilans isolvolumiques ou isoéléments cf par exemple (Egli et Fitze, 2000a). Cette démarche reste incontournable et l'ensemble de nos sites a été étudié dans ce cadre. Cependant, dans notre objectif qui est de pouvoir disposer d'indicateurs de l'état d'évolution des sols, hors des sols et notamment dans le milieu aquatique, l'utilisation des éléments majeurs pose un certain nombre de problèmes. En effet toutes les péodosignatures qui seront plus ou moins basées sur le calcium seront fortement influencées par la précipitation de carbonate de calcium qu'elle soit en contexte karstique ou bioinduit en contexte lacustre. De la même manière, la géochimie du Silicium comme indicateur pédologique sera rendue complexe par l'accumulation de la silice amorphe des diatomés en milieu aquatique. Il en va de même pour le Fer et le Mn, rédox dépendant qui seront fortement influencés par les conditions de transfert et de séjour dans le milieu aquatique.

Nous avons donc préféré utiliser des marqueurs pédologiques qui bien que partiellement dépendants des phénomènes évoqués ici, n'y sont pas directement liés. Notre choix s'est porté ainsi sur l'étude du potentiel de l'utilisation des Terres Rares d'une part et de la géochimie du P particulière d'autre part comme péodosignatures.

Il est à noter que l'utilisation de modifications minéralogiques fines de la phase argileuse, étudiées par DRX, comme péodosignatures a été envisagée. Cependant, cette approche bien que théoriquement possible exigerait un degré d'analyse incompatible avec la volonté de pouvoir disposer de grandes séries d'échantillons et aux difficultés d'accès aux dispositifs de mesure de ce type.

2.3.2. Utilisation des terres rares

2.3.2.1. Les terres rares

Les terres rares ou lanthanides, forment une famille de 15 éléments chimiques (du La au Lu) du groupe IIIA dans la classification périodique des éléments, du numéro atomique 57 au 71. Conventionnellement, les terres rares légères (de La à l'Eu) sont distinguées des terres rares lourdes (du Gd au Lu). Les terres rares peuvent aussi être subdivisées en trois groupes : les terres rares légères (du La au Nd), les terres rares intermédiaires (du Sm au Tb) et les terres rares lourdes (du Dy au Lu). Les lanthanides forment une série chimique très homogène caractérisée par le remplissage progressif de la sous-couche électronique 4f, à l'exception du lutécium ^{71}Lu . Ils sont chimiquement très

similaires au lanthane — d'où leur nom — en ce sens qu'ils favorisent l'état d'oxydation +3, y compris le lutécium, : on les trouve naturellement sous forme de cations trivalents, à l'exception du cérium Ce (qui présente les états +3 et +4) et de l'euporium Eu (qui présente les états +2 et +3). En raison de leur similitude poussée, on les représente souvent indistinctement avec le pseudo-symbole chimique Ln, désignant n'importe quel lanthanide. Le rayon ionique des cations Ln^{3+} décroît tout au long de la période en vertu du phénomène appelé *contraction des lanthanides*.

Depuis une vingtaine d'années, les propriétés chimiques intrinsèques des terres rares (abondance et fractionnement) ont été abondamment utilisées comme traceurs i) des processus géodynamiques et pétrogénétiques (Cullers et Graf, 1984; Frey, 1984; McLennan, 1989) ii) dans les différents réservoirs de l'hydrosphère (Byrne et Kim, 1990; Gaillardet et al., 1997; German et Elderfield, 1990; Goldstein et Jacobsen, 1988; Pourret, Davranche, et al., 2007; Pourret et al., 2010; Tachikawa et al., 1999; Viers et al., 2000; Viers et al., 2009; Viers et al., 1997). Cependant en dépit d'études ayant montré depuis longtemps l'intérêt des terres rares dans les études sur l'évolution des sols et l'altération (notamment en milieu tropical : Braun et al., 1993; Braun et al., 1998; Braun et Pagel, 1994), les terres rares ont été relativement peu utilisées comme traceurs pédogénétiques (Aide et Smith-Aide, 2003; Caspari et al., 2006; Laveuf et al., 2008). Ce relatif désintérêt est en partie lié à la complexité des phases porteuses des lanthanides dans les sols.

2.3.2.2. Terres rares : phases porteuses dans les sols

Laveuf et Cornu (2009) ont récemment réalisé une étude bibliographique complète sur la capacité des terres rares à être utilisées comme traceurs pédogénétiques. Nous puiserons largement dans ce travail remarquable pour préciser la nature et les concentrations des terres rares dans les compartiments clefs du système roche-sol-bassin versant-sédiment.

Les terres rares sont dans les roches beaucoup plus abondantes que leurs noms pourraient le laisser penser. Ces terres rares sont présentes dans plus de 200 minéraux (Henderson, 1984) recoupant une très grande variété de classes minéralogiques. Ces éléments sont donc relativement abondants dans les structures minéralogiques diverses formant les minéraux primaires de sols (Laveuf et Cornu, 2009). Quand ils sont soumis à des phases d'altération ces minéraux primaires libèrent les TR dans la solution du sol. Cette libération conduit à leur migration hors du profil d'altération et/ou à leur incorporation/adsorption dans des minéraux secondaires (argiles, carbonates, oxydes et hydroxydes de Fer et de Mn). Enfin une part de ces TR subit des phénomènes de complexation avec la matière organique (Tyler, 2004).

L'ensemble de ces phénomènes conduit à des évolutions dans les concentrations absolues et relatives (fractionnement) des TR. En renversant le point de vue, il est possible de considérer que ces évolutions dans les spectres de TR peuvent constituer des témoins des phénomènes pédologiques centraux que sont l'altération, la dynamique des constituants secondaires, les interactions organo-minéraux (Tyler, 2004 ; Hu et al., 2006 ; Laveuf et Cornu, 2009).

a) Sources des TR dans les sols

*** Apport depuis les roches**

L'essentiel du flux de TR provient de l'altération des roches. Ainsi c'est d'abord la composition minéralogique des matériaux parentaux qui contrôle les concentrations et les spectres de TR dans les sols (Yamasaki et al., 2001). On distingue classiquement deux grands types de matériaux : d'une part les roches éruptives et plutoniques (plutôt riches en TR) et d'autre part les roches sédimentaires (notamment calcaire) globalement moins riches en TR (Hu et al., 2006).

Au sein des minéraux primaires des roches, on distingue classiquement les minéraux présentant de très grosses concentrations en TR (mais souvent relativement peu abondants), des minéraux les plus communs mais contenant souvent très peu de TR (Laveuf et Cornu, 2009).

*** Autres sources de TR dans les sols**

Les apports par les dépôts atmosphériques sont extrêmement faibles et peuvent dans un premier temps être négligés (Wang et al., 2004). En revanche, les engrais phosphates sont reconnus comme une source importante de TR dans les sols cultivés (Volkh et al., 1990). En effet les phosphates utilisés pour la production des engrais sont généralement enrichis en TR de par la forte affinité des TR pour les composés phosphatés (Tyler, 2004). Des auteurs ont calculé qu'avec la concentration moyenne en TR des engrais, une fertilisation de 300 kg/ha/an conduit à un apport de 30 à 170 g/ha/an (Hu et al., 2006) ce qui pourrait amener à un doublement de la concentration en TR dans les sols en 150 ans (Wang et al., 2004)

b) TR et altération dans les sols

Les terres rares libérées par l'altération subissent la conjonction d'un ensemble de processus susceptibles d'induire leur nature (dissous, colloïdes, particules) et leur fractionnement.

Parmi ces processus, quatre processus majeurs peuvent ainsi être distingués :

- (i) la complexation avec les anions inorganiques (e.g., carbonates, sulfates) et les anions organiques simples de bas poids moléculaire (e.g., acide acétique, acide lactique),
- (ii) la complexation avec les colloïdes organiques (e.g., substances humiques),
- (iii) les processus d'adsorption/désorption avec la surface des minéraux et les colloïdes inorganiques (e.g., oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, argiles)
- (iv) les processus de précipitation (e.g., CeO_2).

Ainsi le spectre d'un échantillon de sol correspond au spectre du matériau source modifié des constantes de complexation/adsorption des terres rares vis à vis des particules, des colloïdes et des divers ligands en solution. Il en résulte une diversité de formes de spectres de terres rares, s'exprimant soit par des degrés d'enrichissement ou d'appauvrissement relatifs en terres rares lourdes variables, soit par la présence ou l'absence d'anomalies négatives en cérium.

De manière globale, le stock de TR dans les sols décroît avec le degré d'altération (Öhlander et al., 1989; Öhlander et al., 1996; Taunton et al., 2000 ; Aubert et al., 2001). Il en résulte que le sommet des profils est fréquemment appauvri en TR par rapport aux horizons d'altération qui de plus peut se trouver enrichi par des reprécipitations éventuelles. En effet les TR en solution sont peu abondantes, du fait de leur faible hydrosolubilité. Les TR libérées sont donc assez rapidement soumises à des phénomènes de complexation et/ou d'adsorption.

Il existe un débat sur l'évolution du rapport LREE/HREE au cours de l'altération. De manière générale, l'altération conduit à un enrichissement relatif des LREE sur les HREE (Braun et al., 1993; Compton et al., 2003; Laveuf et Cornu, 2009). Cependant en conditions acides, le produit de solubilité des TR décroît régulièrement du La ($K_s=10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$) au Lu ($K_s=2.5 \cdot 10^{-24} \text{ mol L}^{-1}$), c'est-à-dire que les LREE sont plus solubles que les HREE. Il en résulte que les pertes de LREE sont supérieures à celle des HREE dans les sols podzoliques (Tyler, 2004b; Tyler, 2004a).

Cette différence dans le rapport HREE/LREE en fonction des conditions d'altération est cohérente avec l'observation mainte fois rapportée que les eaux drainant les bassins versants sont assez fortement concentrées en TR et montrent un enrichissement en terres rares légères et intermédiaires, alors que les eaux alcalines présenteraient des teneurs en terres rares plus faibles et un enrichissement continu du La au Lu (Pourret, 2006). Outre les différences dans la nature des roches mises en jeu, dans les processus et les conditions physico-chimiques de l'altération, cette différence tient fortement à la nature des phases porteuses secondaires des TR dans les sols : les phyllosilicates et les oxydes d'une part, les colloïdes organiques de types substances humiques de l'autre.

c) TR, argiles et oxydes de fer et de Mn

Les argiles sont connues pour être des phases porteuses de TR dans les sols (Öhlander et al., 1996; Tyler, 2004a; Laveuf et Cornu, 2009). Cependant les concentrations en TR sont souvent relativement faibles. Il n'en est pas de même pour les oxydes de Fer et de Mn qui présentent souvent

des concentrations plus élevées en TR. Ces oxydes semblent piéger les TR par une combinaison de mécanismes (coprécipitation, adsorption, échange d'ions...). On doit cependant noter que la présence de REE limitant la cristallisation des oxydes, la teneur en TR est très largement supérieure dans les phases amorphes que dans les phases bien cristallisées (Compton et al., 2003). Cette affinité des TR pour les oxydes de Fer et de Mn (et notamment du cerium) aura de fortes conséquences sur le traçage des conditions d'oxydo-réduction dans les sols (Laveuf et al., 2008).

d) TR et Matières organiques

Les transferts des sols aux plantes sont relativement limités (Tyler, 2004a) excepté pour quelques organismes hyperaccumulateurs comme les fougères. En conséquence les concentrations dans les plantes (et donc dans les résidus végétaux des horizons O) sont faibles de quelques ng.g⁻¹ à quelques mg.g⁻¹ de matière sèche.

En revanche, les matières organiques issues des processus d'humification présentent une grande capacité à adsorber ou chélater les TR libérées par altération (Pourret, Davranche, et al., 2007; Tyler, 2004a; Tyler, 2004b). Ainsi une grande part des TR des sols se trouvent sous une forme complexée à la matière organique. Ces complexes ont des stabilités variables en fonction des conditions physico-chimiques propres à l'évolution des substances humiques mais il semble que les complexes mettant en jeu des HREE soient plus stables qu'avec les LREE (Aubert et al., 2004).

Quoi qu'il en soit, cette complexation des TR avec les substances humiques se révèle être d'une importance capitale pour la mobilisation et le transfert des TR (Viers et al., 1997; Pourret, Dia, et al., 2007). A l'échelle du sol, on constate ainsi une relation très forte entre le carbone organique dissout (COD) et la teneur en TR en solution (Tyler, 2004a). Cette relation est particulièrement clef dans les sols pour lesquels les processus de pédogenèse impliquent des migrations de complexes organo-métalliques : les podzols. On constate ainsi que dans les podzols, le pourcentage des TR complexées par les matières organiques augmentent avec la profondeur (Aubert et al., 2001). Cette augmentation étant plus marquée pour les HREE que pour les LREE. Ce fractionnement LREE/HREE pourrait être un indicateur pour détecter les phases précoces de podzolisation (Laveuf et Cornu, 2009)

Dans les eaux superficielles et souterraines continentales, le rôle des complexes organiques comme vecteur de mobilité des terres rares a été également mis en évidence depuis une dizaine d'années dans des eaux (Dupré et al., 1996; Viers et al., 1997; Dia et al., 2000).

2.3.2.3. Terres rares et pédosignatures

Les travaux ici présentés sont publiés ou en cours de publications dans :

Mourier B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Chauvel, C. Faivre P., 2008 Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. **Geoderma**. 145 107-120

Poulenard J. Giguët-Covex C., Mourier B., Malet E., Enters D., Arnaud F., Tracing sediment sources in a subalpine lake catchment by organic and mineral pedosignatures. En preparation pour **Catena**

L'utilisation des TR comme pédosignatures semble particulièrement adaptée car, ils sont potentiellement i) de bons enregistreurs du degré d'altération, ii) plus stables dans l'environnement hors sols que les éléments majeurs. De plus, nous avons vu qu'il existe par leur biais des possibilités éventuelles d'enregistrer des types de pédogenèses.

Encadré méthodologique II
Terres rares et normalisation

Dans les travaux ici présentés les terres rares ont été mesurées par ICP-MS après fusion au metaborate de lithium suivi d'une digestion acide. Ces mesures ont été effectuées à Activation-Laboratory (Canada).

Une des questions clefs pour l'utilisation des données de concentration en terres rares réside dans les procédures de normalisation des concentrations. En effet, les Terres rares de nombre atomique pair sont plus stables (et donc plus abondants) que les TR impaires ce qui produit une distribution en Zig-zag rendant l'interprétation des spectres très délicate (Rollinson et Rollinson, 1995). La stratégie couramment utilisée est alors de normaliser les concentrations en TR à une référence. Les TR sont alors généralement présentées par la concentration relative par rapport à une référence et en fonction de leurs numéros atomiques (REE patterns ou spider diagram).

Le choix de cette référence est évidemment crucial pour les futures interprétations. En géochimie, on utilise souvent une référence externe (Chondrites le plus souvent pour des matériaux éruptifs et plutoniques et NASC –North American Shale Composite- pour les matériaux sédimentaires).

Cette stratégie se révèle souvent infructueuse en sciences du sol quand il s'agit d'utiliser les TR comme marqueur d'altération. Il est alors beaucoup plus simple d'utiliser une normalisation interne en divisant les concentrations en TR mesurées dans un échantillon par la concentration en TR des matériaux parentaux (Laveuf et Cornu, 2009).

Le fractionnement entre LREE et HREE est communément quantifié i) par l'utilisation de deux rapports : La/Lu et ou La/Yb – selon la concentration en Lu ou ii) par la somme des LREE divisée par la somme des HREE.

La figure 19 présente une synthèse des travaux réalisés sur l'évolution des TR dans des sols de l'étage subalpin sur roche non cristallisée. On regroupe ici des travaux réalisés en Maurienne sur des schistes noirs et des grès du Houiller et des travaux réalisés sur le bassin versant du lac d'Anterne sur des formations non carbonatées du Bathonien et de l'Oxfordien. Dans tous les cas, évidemment, les TR des horizons sont normalisés par rapport à leurs matériaux parentaux.

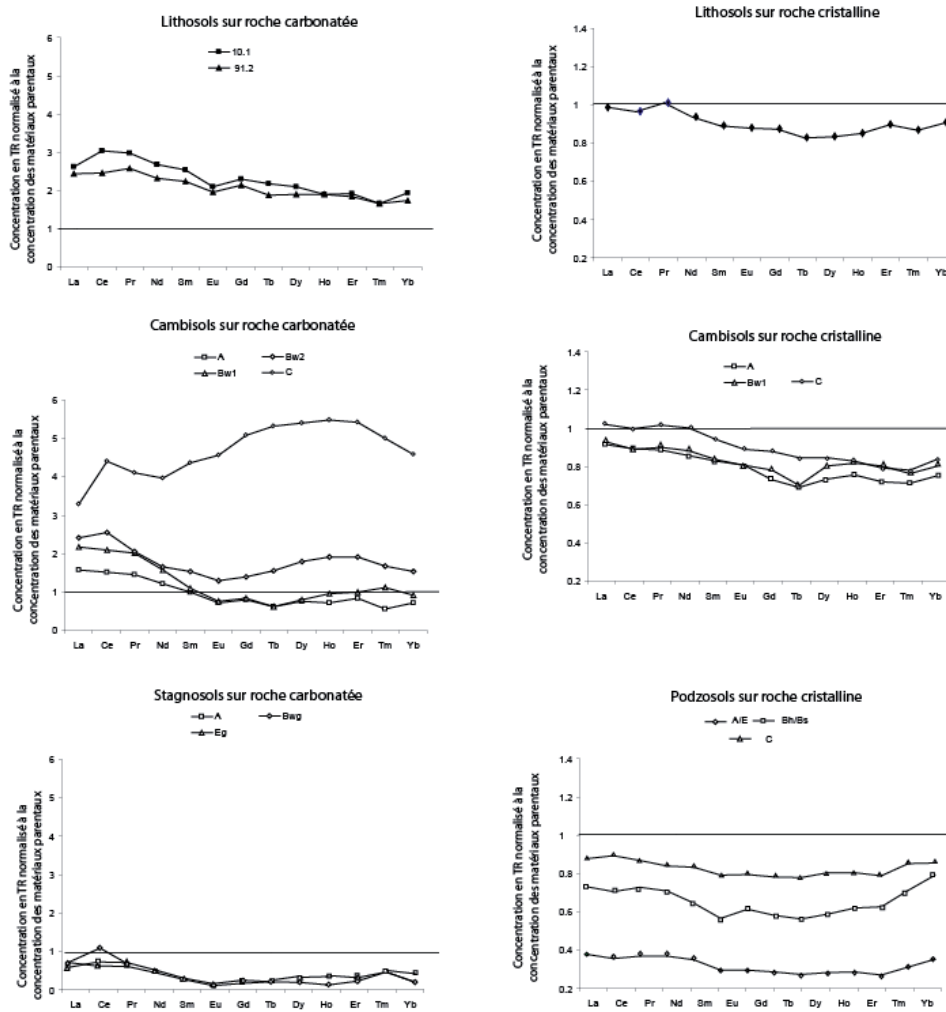


Figure 19. Concentration relative par rapport au substrat des horizons des principaux types de sols étudiés dans les Alpes du Nord (d'après Mourier et al., 2008)

Les sols en début d'altération (lithosols) présentent des spectres de Terres rares, normalisées à la roche, relativement proches de 1. On constate une perte préférentielle des MREE et HREE. Sur roche carbonatée, on constate à l'inverse un enrichissement très important en TR avec des valeurs entre 2 et 3. Cet enrichissement témoigne du processus de décarbonatation qui, libérant les aluminosilicates et les oxydes, accumule relativement les TR. Sur ce même type de roche, mais en continuant l'altération (sols bruns calciques – Cambisols), on observe l'inversion progressive du phénomène d'enrichissement. Les horizons C sont très fortement enrichis en TR (ratio > 4), mais les horizons plus évolués en terme d'altération (B et A) ont déjà perdu des quantités importantes de TR (ratio entre 2 et 1). Si suivant Laveuf et al., (2008) on normalise alors à l'horizon C on constate un très fort appauvrissement en TR. Toujours sur la même roche carbonatée à l'origine mais cette fois ci dans des conditions où l'altération est encore plus poussée dans un contexte hydromorphe (Stagnosols), les pertes en TR deviennent très élevées (ratio de l'ordre de 0.5 à 0.2). On observe cependant un comportement particulier du Cerium dans le niveau Bg. En effet on a ici une valeur en Ce significativement supérieure à 1. Or ce niveau est caractérisé par l'abondance de tâches rouille liées à la reprécipitation des oxydes de fer (mobilisés en conditions réductrices dans l'horizon E) en conditions oxydantes.

Dans ces conditions le Ce^{3+} libéré de la dissolution des minéraux en conditions réductrices peut se réoxyder en Ce^{4+} avec les hydroxydes de Fer et de Mn ou précipiter sous la forme de cerianite (CeO_2). Ces formes sont beaucoup moins mobile que celles des autres TR et il en résulte une anomalie positive en Ce. Ce trait a déjà été observé dans des situations proches (par exemple par Laveuf et al., 2008). L'anomalie en Ce (avec évidemment une normalisation à la roche) constitue ici un bon indicateur de processus d'oxydo-réductions.

Sur les substrats silicatés, les horizons des sols bruns (cambisols) suivent la dynamique constatée pour les lithosols avec perte préférentielle des MREE et des HREE. Il en résulte, en dépit d'un appauvrissement global en REE (ratio autour de 0.8), une accumulation relative des LREE dans les horizons d'altération (Figure 20). Pour les sols à dynamique podzolique, on constate des pertes très marquées pour les horizons A et E (ratio < 0.4), moins importantes pour les horizons spodiques (ratio $\pm 0.7-0.8$) et encore plus faibles pour les C. Globalement, il est très clair que les horizons des sols podzoliques sont plus déplétés en TR que les sols bruns. On observe par ailleurs un fractionnement différent avec pour les horizons de surface une perte préférentielle des LREE (rapport $La/Yb < 1$) et une accumulation de ces LREE dans les horizons spodiques (rapport $La/Yb > 1$). Ce trait très cohérent avec une migration des LREE sous formes de complexes organo-terres rares semble très distinctif de ce type de pédogenèse.

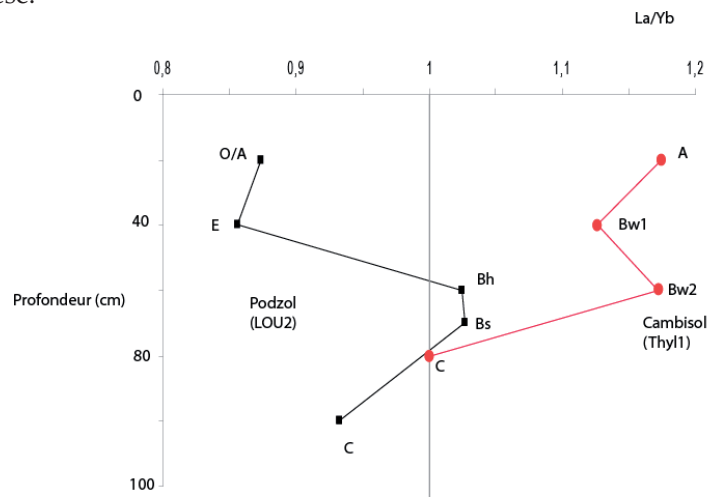


Figure 20. Evolution avec la profondeur du rapport La/Yb dans un Podzol et un Cambisol

2.3.3. Utilisation de la géochimie du Phosphore particulaire

2.3.3.1. Rappel sur le Phosphore Particulaire

Le phosphore est un élément rare dans l'environnement naturel ($< 0.1\%$ en masse de la composition élémentaire de la lithosphère, (Pourriot et Meybeck, 1995) mais de grande importance écologique. Composant essentiel du vivant (nucléotides, ADN, phospholipides des membranes cellulaires, enzymes) il joue un rôle clé dans le transfert d'énergie (ATP). Sa rareté dans l'écosystème sans influence humaine en fait un élément très convoité entraînant une forte compétition écologique. Le stock de phosphore minéral disponible pour les êtres vivants est en effet entièrement contenu dans la lithosphère. Mis en solution par altération chimique, le phosphore minéral en solution est absorbé par les végétaux.

Dans les sols comme dans les milieux aquatiques, on distingue classiquement le phosphore dissout (essentiellement sous forme d'orthophosphates) de la solution du sol, du phosphore particulaire. Le phosphore ayant une très grande affinité avec la phase solide, l'essentiel du phosphore des sols mais également celui circulant dans les bassins versants est sous forme particulaire.

Le phosphore particulaire (PP), non libre par définition, est soit combiné à des composés minéraux cristallins ou à de la matière organique, soit adsorbé à la surface des particules. Au sein de ce PP, il est courant de distinguer des grandes familles de composés et de procéder ainsi à un

fractionnement du P particulaire. Il existe une multitude de procédés chimiques pour établir ce fractionnement et pour estimer la quantité de ce P particulaire susceptible d'être extrait et de devenir biodisponible dans les écosystèmes terrestres ou aquatiques.

Après une période d'explosion du nombre de méthodes, on tend aujourd'hui à une standardisation des protocoles d'étude par voie chimique de ce fractionnement (H. Zhang, 2009; Pardo et al., 2003) et à l'utilisation de trois grands ensembles de composés phosphorés dans les sols et les sédiments : PO, PIA, PINA

La fraction organique particulaire (PO) est représentée par l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale, vivante ou en voie de dégradation (nucléotides, ADN, phospholipides membranaires, ATP, enzymes). La fraction inorganique particulaire (PIP) regroupe la fraction dite PIA (Phosphore Inorganique Apatitique) dans laquelle le phosphore est lié au calcium sous forme de sels cristallisés, plus particulièrement les fluoroapatites et les hydroxyapatites, et la fraction dite PINA (Phosphore Inorganique Non Apatitique) qui désigne le phosphore complexé au Fer ou à l'Aluminium et le phosphore adsorbé (physiquement ou chimiquement) à la surface des particules (carbonate de calcium, hydroxydes de Fer et d'Aluminium, argile, matière organique).

Cette vision est en fait entièrement basée sur des contraintes méthodologiques d'extraction des différents complexes. Aussi en parallèle, peut on faire la distinction entre les formes du phosphore adsorbé chimiquement qui ne sont réversibles que très lentement (contrairement aux liaisons physiques) et constituent l'étape préliminaire à la cristallisation. Cette évolution vers des formes de moins en moins solubles est appelée « vieillissement ou rétrogradation ». Il existe alors un continuum des énergies de liaison entre le phosphore adsorbé et le phosphore cristallisé qui engendre des différences d'aptitudes aux échanges entre les phases liquides et particulaires. Dans la fraction cristallisée peuvent également s'ajouter les ions orthophosphates inclus dans une matrice argileuse ou cristalline (formes occluses).

2.3.3.2. Phosphore particulaire et évolution des sols

Le phosphore d'un sol n'ayant pour origine que le stock de P de la roche, il a très vite été considéré que la teneur en P d'un sol est le simple reflet de l'altération de l'apatite (Walker, 1964; Syers et Walker, 1969; Walker et Syers, 1976). Un certain nombre d'auteurs ont alors cherché à utiliser le simple rapport entre la teneur en P d'un horizon sur la teneur en P de la roche mère comme un indicateur de l'état d'altération (Birkeland et al., 1989).

Dans un deuxième temps, toute une série d'auteurs (Walker et Syers, 1976; Smeck, 1985; Sharpley et al., 1987; Trasar-Cepeda et al., 1990; Agbenin et Tiessen, 1994; Crews et al., 1995; Letkeman et al., 1996; Filippelli et Souch, 1999) ont étudié l'évolution des formes de P avec le développement des sols. Comme souvent dans ce contexte, ce sont les chronoséquences de sols développés sur pyroclastes qui dominent la littérature. Il ressort de ces études un schéma général d'évolution avec :

- une progressive altération de l'apatite
- une augmentation du P coprécipité ou adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse
- une augmentation puis une stabilité des teneurs en P organique

Cette évolution des formes de P se retrouve partiellement au sein des profils avec une distribution verticale complexe de ces fractions (Peltovuori et al., 2002)

L'évolution du P organique au cours de l'évolution des sols n'a été que plus tardivement étudiée. Il a été remarqué (Slaymaker et al., 2003; Filippelli et Souch, 1999; Turner et al., 2007) que la teneur en P organique atteint un maximum puis décroît significativement dans les sols plus âgés. Différentes explications de ce phénomène ont été données.

Vitousek et al. (1997) ont par exemple supposé qu'avec le développement des pédogenèses des successions de phase à puits de phosphore biologique et à puits géochimiques se mettent en place. Dans les systèmes jeunes, les phosphates sont apportés par l'altération des roches et peu à peu se constitue un stock organique. Les pertes en P (par érosion, lessivage..) d'origine minérale dans les horizons d'altération conduisent au fait que c'est le stock organique qui devient le stock fournissant le

P biodisponible. L'utilisation de ce stock étant dans cette phase plus rapide que sa dynamique de constitution, le stock s'épuise et c'est à nouveau le pool géochimique qui devient le stock dominant.

Une vision complémentaire de ce modèle consiste à considérer que pendant les premières phases de mise en place des sols, la productivité du système est fortement limitée par les quantités d'azote disponible. On a alors accumulation de P organique dans un système déficient en N. Mais dans un deuxième temps c'est le phosphore qui devient limitant dans le système et le stock de P organiquement constitué est alors utilisé (Richardson et al., 2005; Richardson et al., 2004)

Des travaux récents (Turner et al., 2007) sur l'évolution de la nature du P organique dans cette séquence confirment largement ce modèle. Cependant, il montre que de larges pans du phénomène nous échappent encore. Ces auteurs ont en effet constatés que la proportion d'inositol phosphates, considérés comme récalcitrants dans les sols, diminue considérablement dans les stades avancés de pédogenèse et qu'à l'inverse la proportion d'ADN et de pyrophosphates, considérés comme assez labiles dans le sol augmente avec l'évolution.

L'effet des fertilisations sur les formes de P est également un sujet complexe et fort documenté. Sharpley et Smith, (1985) ont observé que l'usage de fertilisants conduit à une augmentation des teneurs en PI et à une diminution du PO dans les sols utilisés intensivement. Dans les contextes calciques, c'est la fraction apatitique qui augmente drastiquement avec des phénomènes de rétrogradation (conduisant à toute une série de composés Ca-P plus ou moins cristallisés). La situation est évidemment assez différente dans les systèmes acides pour lesquels l'évolution des formes après fertilisation est très largement contrôlées par la sorption sur les aluminosilicates amorphes et les oxydes de fer (Beauchemin et al., 2003; Hesterberg et al., 1999; Peltovuori et al., 2002). De manière globale, l'usage des sols conduit à une accélération du cycle de P.

2.3.3.3. Phosphore particulaire et pédosignatures

Les travaux ici présentés ont été partiellement publiés dans :

Poulenard J., Dorioz J.M., Elsass F. 2008 Analytical electron-microscopy fractionation of fine and colloidal particulate-phosphorus in riverbed and suspended sediments. **Aquatic Geochemistry**. 14 (3) 193-210

Poulenard, J. Lefrançois, J., Quétin, P., Grimaldi, C., Millery, A., Dorioz J.M., **2007**. Origine des matières en suspension dans les bassins versants ruraux. Conséquence pour le transport et la biodisponibilité du phosphore particulaire. **Oceanis**. 33 (1-2) 223-241

La figure 21 suivante présente une synthèse de nos observations sur l'utilisation du facteur d'enrichissement en phosphore calculé par un simple ratio entre la teneur d'un horizon et la teneur en phosphore de la roche mère.

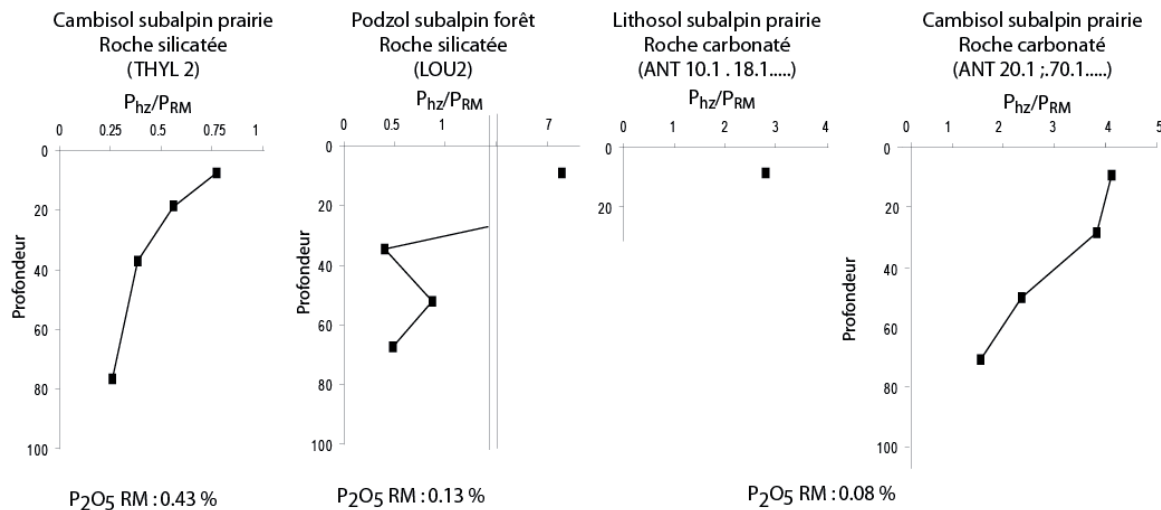


Figure 21. Concentration en P total des horizons des principaux types de sols étudiés dans les Alpes du Nord normalisée par la teneur en P des roches mères

Dans les contextes de roches cristallines, le facteur est toujours assez clairement négatif, mettant en évidence la perte globale de phosphore des sols. On constate cependant à l'inverse un très fort enrichissement en phosphore des horizons organiques de surface en milieu forestier illustrant la dynamique de constitution d'un stock de P organique dans ces systèmes jeunes de montagne. La distribution de ce facteur dans le Podzol correspond à ce qui a été observé ailleurs (Cassagne et al., 2000). Il s'agit d'une distribution logique compte tenu des processus de migration à savoir une accumulation relative dans les horizons spodiques et une perte plus marquée dans l'horizon éluvial. Alors que l'on pourrait s'attendre à une plus forte déplétion de P dans les horizons de surface des sols bruns prairiaux (les plus altérés), on constate à l'inverse toujours des profils avec croissance vers le haut – profils parfaitement similaires à ceux du carbone organique. Comme précédemment mais avec le caractère endogé des apports de matières organiques fraîches, nous interprétons ce signal comme le témoin de la constitution d'une part de P organique et d'autre part de P adsorbé sur des molécules organiques (parfois en revêtement d'oxydes ou d'argiles).

Plus évident, dans les contextes de roches carbonatées, le facteur étudié montre un enrichissement relatif très important en P dans les horizons d'altération et ce dès les débuts du processus dans les lithosols. Cet enrichissement met en évidence le fait que les vitesses de dissolution de la calcite par décarbonatation sont beaucoup plus rapides que l'altération des apatites. Il en résulte une accumulation relative de P de la même manière que nous avons constaté une accumulation relative de REE.

Bien qu'informatif sur l'état d'altération, ce simple ratio ne saurait suffire comme pédosignature. Il convient de lui adjoindre des fractionnements du P particulaire.

Dans un contexte d'étude du P particulaire transféré dans les bassins versant, nous avons étudié la distribution des principales fractions de P particulaire dans quelques sols du bassin versant de l'Albenche (cf planche hors texte). Dans le cadre de cette étude, ce sont les horizons de surface des sols cultivés et pâturés du BV qui ont été le plus étudiés. La figure 22 présente une synthèse des résultats obtenus. En dépit de très fortes variabilités enregistrées, on constate la diminution des teneurs en P total avec l'altération dans le profil sous forêt alors que les teneurs en P total des horizons cultivés et prairiaux sont très fortement enrichis. La fraction apatitique domine dans les matériaux peu altérés puis ce sont les fractions inorganiques non-apatitiques (vraisemblablement ici oxydes de fer) et organiques qui dominent. On constate cependant en valeur absolue des quantités de P apatitique supérieur dans les horizons utilisés ce qui témoigne de l'existence de rétrogradation dans ces sols carbonatés. Enfin il est évident que si les sols forestiers et sols prairiaux présentent des distributions et des teneurs différents, les sols cultivés et les sols prairiaux ne peuvent être distingués sur cette base.

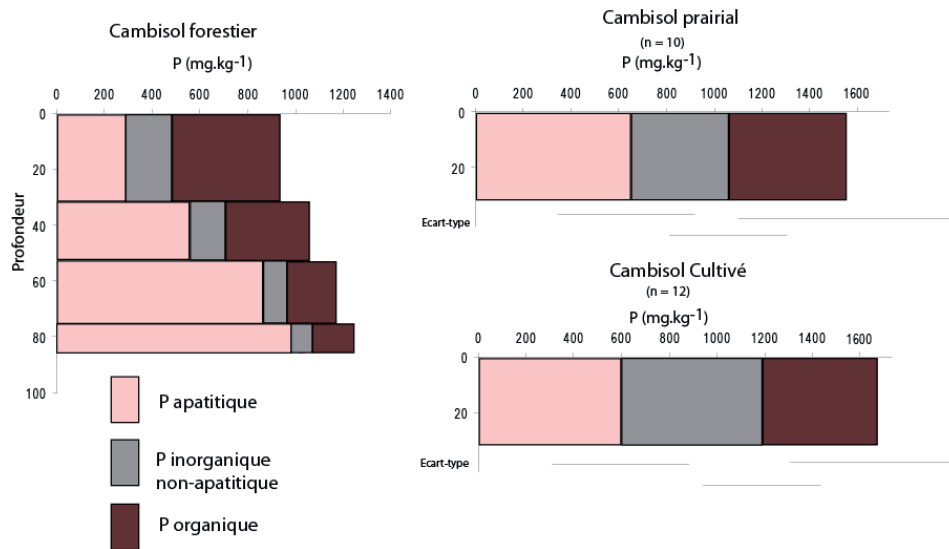


Figure 22. Spéciation chimique du P total dans quelques horizons de cambisols du bassin versant de l'Albenche

Ce type de résultat met assez nettement en évidence la difficulté pour interpréter les grandes catégories de P particulière issues des procédures d'extraction chimique. Le développement de nouvelles techniques permettant d'étudier plus finement le fractionnement du P particulière s'avère nécessaire. Dans ce contexte nous avons repris les travaux de Rodier qui s'était déjà penché sur la possibilité d'utiliser un couplage microscope électronique à Transmission et sonde EDX pour étudier une véritable spéciation du P particulière dans les sols (Rodier et Robert, 1995). La technique repose sur la réalisation d'un très grand nombre de points d'analyse EDS sur des particules observées au MET. Le nombre de ces sondages (typiquement de l'ordre de 300 par échantillons) permet ensuite un traitement statistique de l'environnement des atomes de P observés afin de déterminer les grands types d'espèces contenant du P.

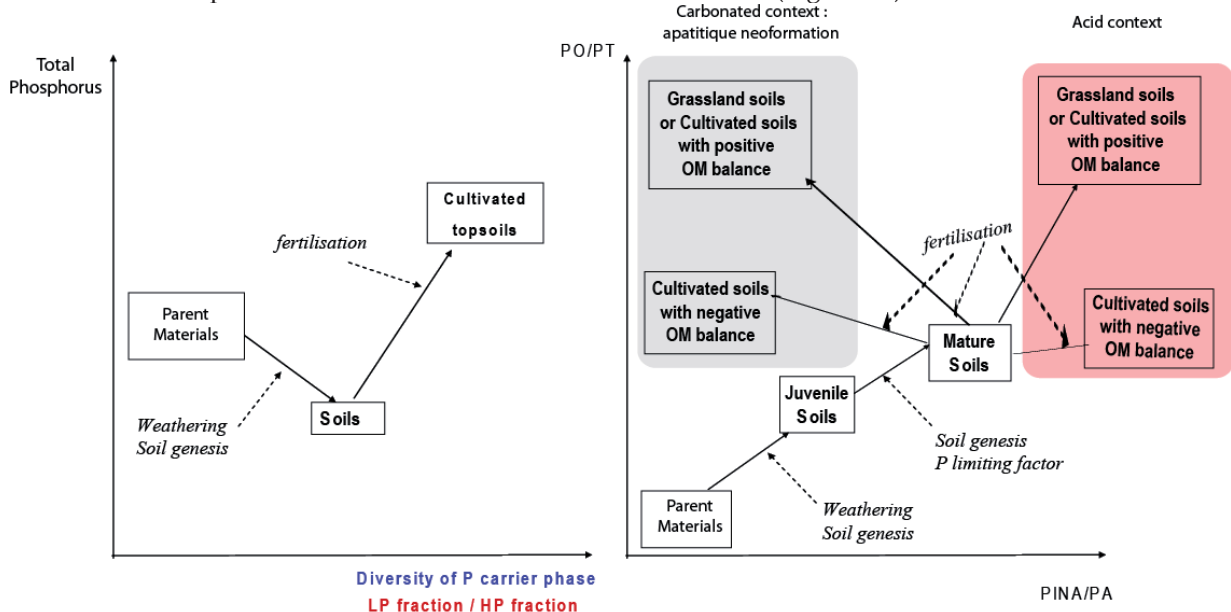
Sur la base d'échantillons de sols et de sédiments étudiés dans des bassins versants lémaniques (Redon, Foron et Mercube), nous avons proposé de distinguer les particules contenant plus de 5% de P (HP) de celles contenant moins de 5% de P. Le tableau suivant présente les principales familles rencontrées dans ces deux catégories.

Tableau 3. Typologie des phases porteuses du P particulaire (d'après Poulenard et al., 2008)

Type		Atomic proportion (without O and H)	Proposed identification	Crystallization	P status
HP1	Ca-P	Ca (+/- 70%) P (+/- 30%)	Atomic composition close to hydroxyapatite [Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH].	Well crystallized	Phosphate minerals P in crystal structure
HP2	Al-Sr-P	Al (+/-40%) Sr (+/-40%) P (+/- 20%)	Atomic composition close to goyazite (SrAl ₃ [PO ₄] ₂ (OH)5H ₂ O)	Well crystallized	Phosphate minerals P in crystal structure
HP3	Al-Fe-P	Fe (+/- 30%) Al (+/-20%) P (from 20 to 30%)	Amorphous analog of variscite (Al, Fe)(PO ₄) ₂ (H ₂ O)	Amorphous	Soil-fertilizer reaction product ?
HP4	FeNaCa-P and MgNaCa-P	Fe/Mg (30%) Ca (15%) Na (10 to 20%) P from 10 to 15%.	Minerals from the Alluaudite group	Crystallized	Phosphate minerals P in crystal structure
LP1	Fe-P	Fe (95%) P (0.5 to 3%)	Fe-oxide	Crystallized	Adsorbed P
LP2	FeAl-P	Fe (50 to 70%) Al (10 to 25%) Si (5 to 20%) Ca, Mg, K (2 to 5%) P (1 to 4%)	Short-range ordered Al and Fe oxides	Amorphous	
LP3	SiAl-P	Si (30 to 55%) Al (15 to 40%) Fe (5-15%) K (5-10%) Mg (3 to 10%) P (0.5 to 4%)	Clay minerals with various compositions, such as illite, smectite and rare kaolinites.	Crystallized	Clay minerals Adsorbed P P in coating
LP4	Si-P	Si (87 to 95%) Al (2 to 5%) P (0.5 to 1%).	Quartz/amorphous Si	Crystallized	P in coating

La diversité et le poids relatif de ces différentes phases varient considérablement dans les échantillons étudiés.

Au bilan, en croisant nos propres observations et les résultats d'autres auteurs (Agbenin et Tiessen, 1994; Filippelli et Souch, 1999; Letkeman et al., 1996; Sharpley et al., 1987; Sharpley et S.J. Smith, 1985; Stewart et Tiessen, 1987; Trasar-Cepeda et al., 1990; Turner et al., 2007) nous proposons un schéma conceptuel d'évolution des formes de P dans les sols (Figure 23).

**Figure 23.** Proposition de modèle d'évolution des formes de P particulaire (d'après Poulenard et al., 2008)

L'altération des roches et le développement de la pédogenèse conduit à une diminution des teneurs en P total mais à une augmentation drastique des formes avec l'apparition des formes secondaires avec des concentrations en P faibles (LP fraction dans Poulenard et al. 2008) alors que le P est surtout associé à des composés à forte concentration dans les roches. La perte en P total (c'est-à-dire le rapport entre la teneur en P d'un horizon de sol et la concentration dans la roche mère) et l'augmentation de la diversité des phases porteuses sont des indicateurs de l'état d'altération des matériaux. Dans les situations de surface de sols cultivés, on constate avec la fertilisation une augmentation des teneurs en P total alors que la diversité des phases porteuses continue de s'accroître. Dans le même temps la teneur en P organique augmente au cours de l'altération des sols (tant que la productivité de l'écosystème est contrôlée par N) puis tend à diminuer (quand le système devient limité par la teneur en P). Dans les situations à bilan de matière organique positif, les teneurs en P organique restent élevées ou s'accroissent. Ce schéma général est évidemment dépendant du contexte geo-pédologique. On comprend par exemple que la présence massive de carbonate de calcium conduisant à des mécanismes de rétrogradation apatitique modifiera la vitesse et l'intensité des phases décrites ci-dessus avec une diminution du rapport PINA/PA.

Ce modèle encore théorique sur certains points mérite d'être testé et validé. Cependant, on peut dès aujourd'hui affirmer que la combinaison de mesure du P total (incluant des références à la roche) et des mesures de la spéciation du P (incluant la fraction organique) permettent de :

- discriminer des états d'altération des sols
- discriminer dans un même contexte, les horizons A, B et C
- discriminer les sols selon les grands types d'usages (forêt, prairie et zones cultivées)

L'utilisation de la géochimie du P particulière comme pédosignature s'avère donc envisageable.

2.4. Spectroscopie Infrarouge

2.4.1. La spectroscopie de réflectance infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge moyen correspond approximativement à des longueurs d'onde de 30 000 à 1400 nm soit en nombre d'ondes ou Wavenumber de 4000 à 400 cm^{-1} . Le proche infrarouge, plus énergétique, va approximativement de 1400 nm à 700 nm soit de 14000 à 4 000 cm^{-1} . Proche Infrarouge et Moyen Infrarouge sont les plus utilisés pour caractériser les matériaux.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibrationnel associé. Dans une première approche les fréquences de résonance peuvent être liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'ondes d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

2.4.2. Spectroscopie infrarouge et étude des sols

Dès les années 50, mais surtout au cours des années 60 et 70, la spectroscopie infrarouge a été utilisée massivement comme méthode d'étude de la composition et la structure des constituants minéraux d'une part (Hunt et al., 1950; Farmer et J.D. Russell, 1964; Farmer et J.D. Russell, 1967; J.L. White, 1971; Povnennykh, 1978) et des constituants organiques (essentiellement substances humiques) d'autre part (Meinschein et Kenny, 1957; Schnitzer et al., 1959; Theng et al., 1966; Stevenson et Goh, 1971; Vinkler et al., 1976). Il ressort de ces très nombreuses études, réalisées pour la plupart sur des matériaux séparés et purifiés, un fond de connaissance très poussée sur les spectres de référence des constituants des sols.

Cet engouement pour les méthodes spectroscopiques s'est peu à peu estompé au cours des années 80-90. En effet pour la caractérisation des minéraux, les méthodes par diffractions des rayons X se sont révélées beaucoup plus performantes (dans le sens de plus discriminantes en routine) et ont progressivement remplacé les études des minéraux par infrarouge. L'étude des substances humiques par spectroscopie infrarouge s'est poursuivie de façon plus intense avec notamment des travaux sur les modifications des spectres après complexation métalliques ou adsorption de molécules organiques persistantes (INFRARED, 1989; Martin-Neto et al., 1994; Shin et al., 1999). Il n'en reste pas moins que cette technique s'est trouvée concurrencée dans ce domaine par le développement de la RMN et des méthodes chromatographiques. Enfin plus fondamentalement, la recherche d'une structure chimique des substances humiques, est apparue au cours de cette période comme une voie de recherche sans issue (Burdon, 2001).

On assiste depuis le début des années 2000 à un renversement complet de cette tendance. La spectroscopie infra rouge est devenue en effet progressivement une des techniques d'étude des sols les plus utilisées comme en témoigne la place que la littérature de science du sol lui accorde aujourd'hui.

Ce développement est largement le fruit de recherche de méthodes rapides d'estimation des stocks de carbone dans les sols. En effet la communauté de science des sols a été sollicitée massivement dans ces années 2000 pour produire des estimations spatialisées des stocks de carbone des sols à la fois à l'échelle mondiale (Batjes, 1996; Schlesinger et Andrews, 2000) et à l'échelle locale (Tate et al., 1997; Batjes et Dijkshoorn, 1999; Bockheim et al., 1999). Il était donc nécessaire de développer une méthode d'estimation rapide des teneurs en carbone organique des sols (McBratney et al., 2006). De nombreux chercheurs se sont alors tournés vers la spectroscopie proche infrarouge (SPIR). En effet dans cette région, le spectre est très dépendant de la teneur en eau d'une part mais également de la teneur globale en matières organiques (Al-Abbas et al., 1972). Par ailleurs le développement de méthodes statistiques chimiométriques laissait entrevoir la possibilité de passer d'un spectre proche infra-rouge à une teneur en carbone organique (Chang et al., 2001; Chang et Laird, 2002; Fidencio et al., 2002). C'est cette voie de recherche qui a constitué le point de départ de la réutilisation massive de l'infra rouge en science du sol (cf par exemple (Fidencio et al., 2002; McCarty et al., 2002; Coûteaux et al., 2003; Van Waes et al., 2005; Cozzolino et Morón, 2006; Cécillon et Brun, 2007; Jouquet et al., 2010). A partir de ces travaux, des études ont cherché à prédire sur la base du spectre proche infra rouge des propriétés du sol diverses qu'elles soient physiques (Moron et Cozzolino, 2003), chimiques ((Siebielec et al., 2004), biologiques (Coûteaux et al., 2003) (Cécillon et al., 2008) ou globales (synthétisées dans des indices de qualité des sols) (Cécillon et al., 2009; Cécillon et al., 2009; Viscarra Rossel et al., 2006).

D'autre part, des chercheurs se sont penchés sur les possibilités offertes par le domaine du moyen infrarouge (Reeves III et al., 2001; McCarty et al., 2002; Siebielec et al., 2004; McCarty et J.B. Reeves, 2006; Janik et al., 2007). En effet il est évident depuis très longtemps que ce domaine est beaucoup plus riche d'informations sur les constituants que le proche infrarouge. C'est d'ailleurs cette zone du spectre infrarouge que les travaux des années 60 et 70 ont utilisée. On connaît donc dans ce domaine la nature des groupements fonctionnels organiques et/ou minéraux entrant en vibration à une longueur d'onde connue. En revanche pendant longtemps, la spectroscopie moyen infra rouge

exigeait i) des mesures relativement longues et ii) pour être quantitatif des mesures réalisées en transmission. La nécessité de préparer alors des pastilles au KBr conduisait en un temps global d'analyses relativement long alors que l'intérêt des méthodes spectroscopiques reposait justement sur une capacité à réaliser très vite de très nombreuses analyses. Ce verrou à l'utilisation du moyen infrarouge a sauté du fait i) du développement des spectromètres à transformée de Fourier permettant de réaliser de très nombreux spectres en quelques secondes et ii) de la technique en réflectance diffuse limitant la préparation des échantillons puisque le spectre est acquis sur des échantillons en poudre non-diluée dans une matrice KBr. C'est la combinaison de ces deux avancées (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry : DRIFTS) qui permet aujourd'hui d'envisager l'utilisation de cette technique en sciences du sol et plus largement en géosciences.

2.4.3. Spectroscopie de réflectance Infrarouge à transformée de Fourier (DRIFTS) et pédosignatures

Les travaux ici présentés ont été partiellement publiés dans :

Poulenard J., Perette Y., Fanget B., Quetin P., Trevisan D., Dorioz JM. 2009 Infrared tracing of sediment sources in a rural watershed. **Science of Total Environment**. 407 2808-2819

Poulenard J., Legout C., Némery J., Bramorski J., Navratil O., Fanget B., Perette Y., Estèves M. Tracing Sources of Sediments During Flood Events by Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform (DRIFT) : a Case Study in Highly Erosive Mountain Catchment (South French Alps). **Journal of Hydrology**. In press

Evrard O., Poulenard J., Némery J., Gratiot N., Ayrault S., Lefèvre I., Bonté P., Esteves M. Tracing sediment sources to control reservoir siltation in a tropical highland catchment of central Mexico. En preparation pour **Geochimica Cosmochimica Acta**

Dans le cadre de nos travaux de recherches sur les pédosignatures, la DRIFTS est vite apparue comme un des outils à privilégier. En effet il s'agit d'une signature spectroscopique globale, complexe mélangeant des informations sur les groupements fonctionnels organiques et sur les minéraux. Cette double réponse de l'infra rouge à l'organique et au minéral est très souvent présentée comme un des inconvénients majeurs de cette technique. Dans le cadre de nos études, il s'agissait très clairement au contraire d'un avantage puisque la combinaison des fractions organiques et minérales de différentes natures (caractéristiques de base d'un horizon ayant subi une pédogenèse) constitue a priori une excellente signature d'un niveau pédologique.

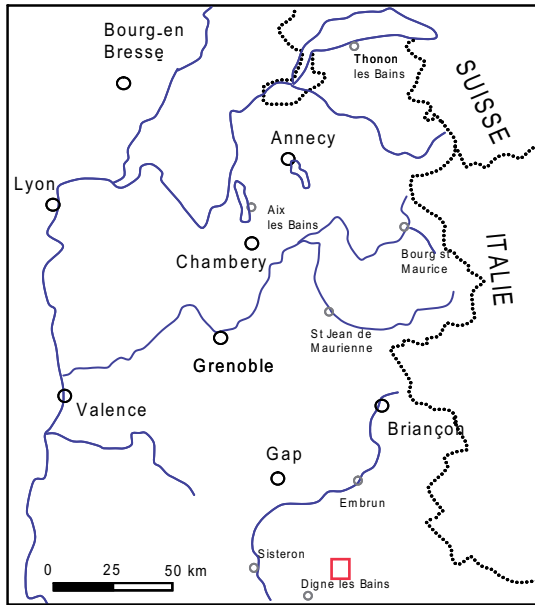
Avant de pouvoir utiliser cette signature hors des sols (MES ou sédiments lacustres), il convenait d'étudier le potentiel de la DRIFTS à discriminer les compartiments pédologiques d'intérêt dans un bassin versant. Il ne s'agit donc pas d'une étude à prétention universelle mais simplement d'études de faisabilité dans différents contextes dans lesquels les questions d'origine des produits pédologiques prennent des formes différentes.

2.4.3.1. Capacité de la DRIFTS à discriminer les matériaux parentaux des sols

Sur un petit bassin versant des Alpes du Sud (bassin versant du Galabre) étudié dans le cadre de l'ANR STREAM, nous avons testé la variabilité des spectres DRIFTS en fonction des matériaux parentaux des sols. En effet, les surfaces productrices de sédiments sont dans ce contexte essentiellement des systèmes ravinés dans lesquels les sols sont peu évolués; En revanche de tels formations apparaissent à la fois sur les marnes noires, des calcaires, des calcaires marneux, des affleurements de gypse (Cf Planche Hors Texte Terrain). Il s'agissait donc de vérifier le potentiel de la DRIFTS à discriminer ces différents substrats.

Planche hors-texte Bassin versant du Galabre

LOCALISATION



PAYSAGE



ORGANISATION DES SOLS



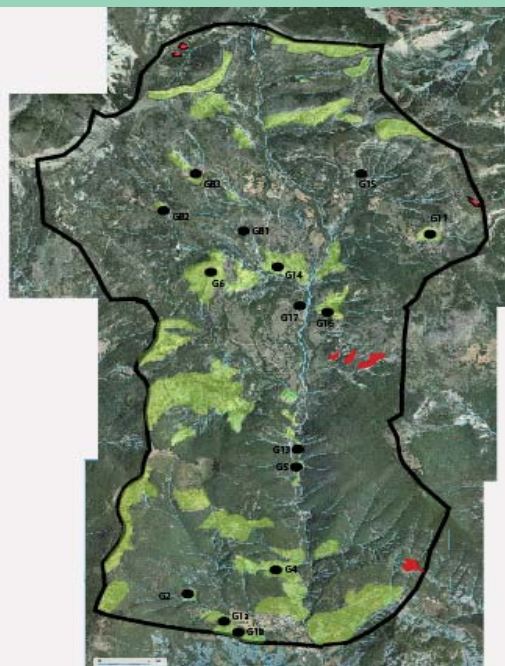
Ravine sur marne noire



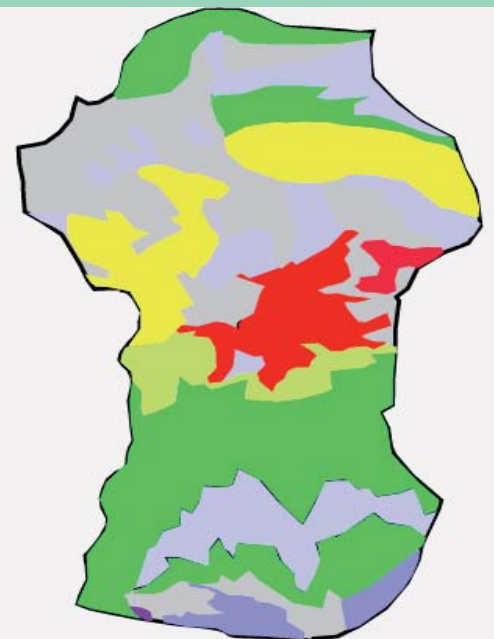
Ravine sur marno-calcaire



Versant sur molasse



- Bare eroded soil
- Sampling point



Simplified lithological map

- Marly-calcareous
- Black Marl
- Limestone
- Molasse
- Gypsisols
- Undifferentiated fallen rocks

La figure 24 met en évidence qu'un simple calcul de la surface de deux pics (un pic A entre 3550 et 3700 nm associé à la vibration de groupement Al-OH et un pic B entre 2430 et 2640 nm associé à une bande bien connue de carbonates de calcium) permet de différencier très clairement l'essentiel des formations.

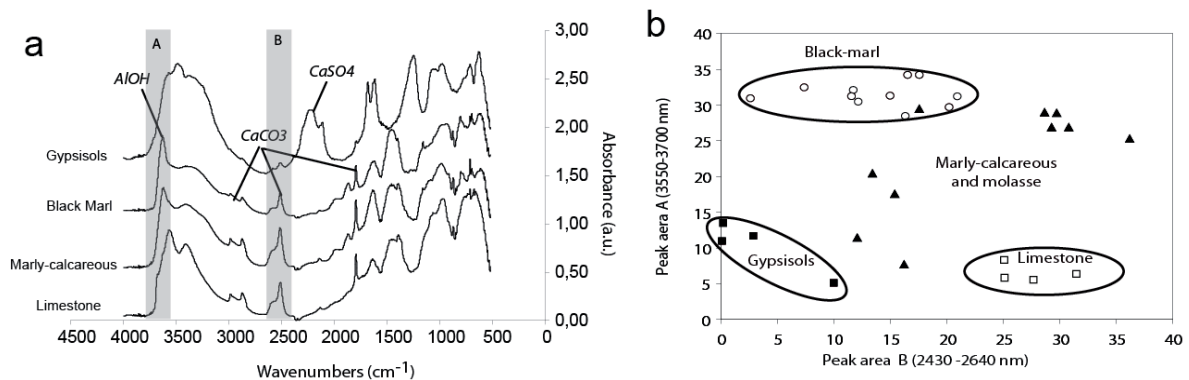


Figure 24. Spectres DRIFTS caractéristiques et surface des pics A et B pour des sols développés dans le bassin versant du Galabre (Alpes du sud) (d'après Poulenard et al., soumis)

Une approche plus statistique (analyse de discriminance) confirme cette capacité à reconnaître la nature (ici substrat) d'un échantillon sur la base de son spectre DRIFTS ; Cette approche permet de plus de discriminer les sols sur molasse qui apparaissaient mal différenciés sur la base d'une approche par aire de pics. La figure 25 montre en effet que la distance de mahalanobis d'un point au centre de sa classe est toujours inférieure à la distance de ce point au centre de la classe la plus proche (l'ensemble des points est situé au dessus de la première bissectrice).

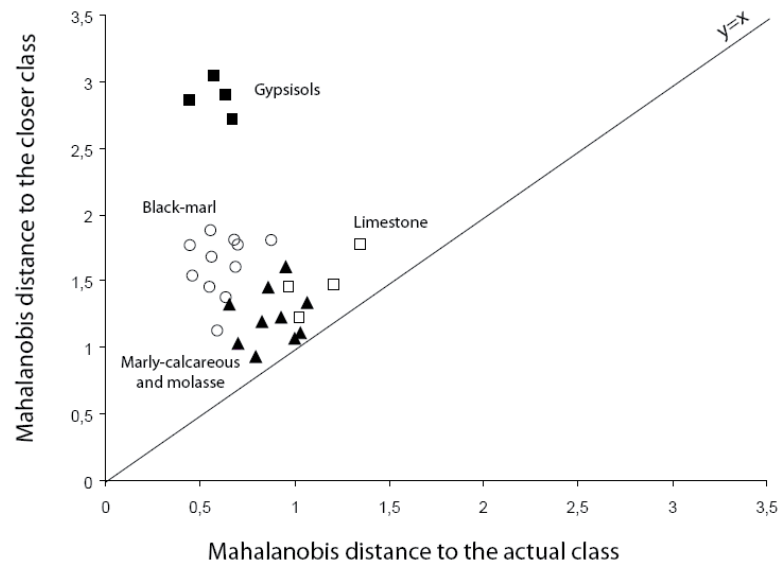


Figure 25. Position des sols dans un diagramme avec en abscisse la distance de Mahalanobis entre un échantillon de sol et le centre de sa classe d'appartenance (type de roche) et en ordonnée la distance la plus courte avec une autre classe (d'après Poulenard et al., soumis)

2.4.3.2. Capacité de la DRIFTS à discriminer des types de sols et des types d'horizons

Des travaux variés ont été menés sur cette question notamment au cours des programmes CONSECOL et DYNAMONT. Il résulte de ces études qu'il est tout à fait impossible d'associer de manière univoque une signature DRIFTS et un type de sols ou d'horizons de manière universelle. En revanche au sein d'un contexte défini cette signature DRIFTS se révèle particulièrement pertinente.

Nous avons ainsi testé l'évolution des signatures dans une séquence d'évolution de sols dérivant d'un même ensemble de roches sur le bassin versant d'Anterne (Figure 26).

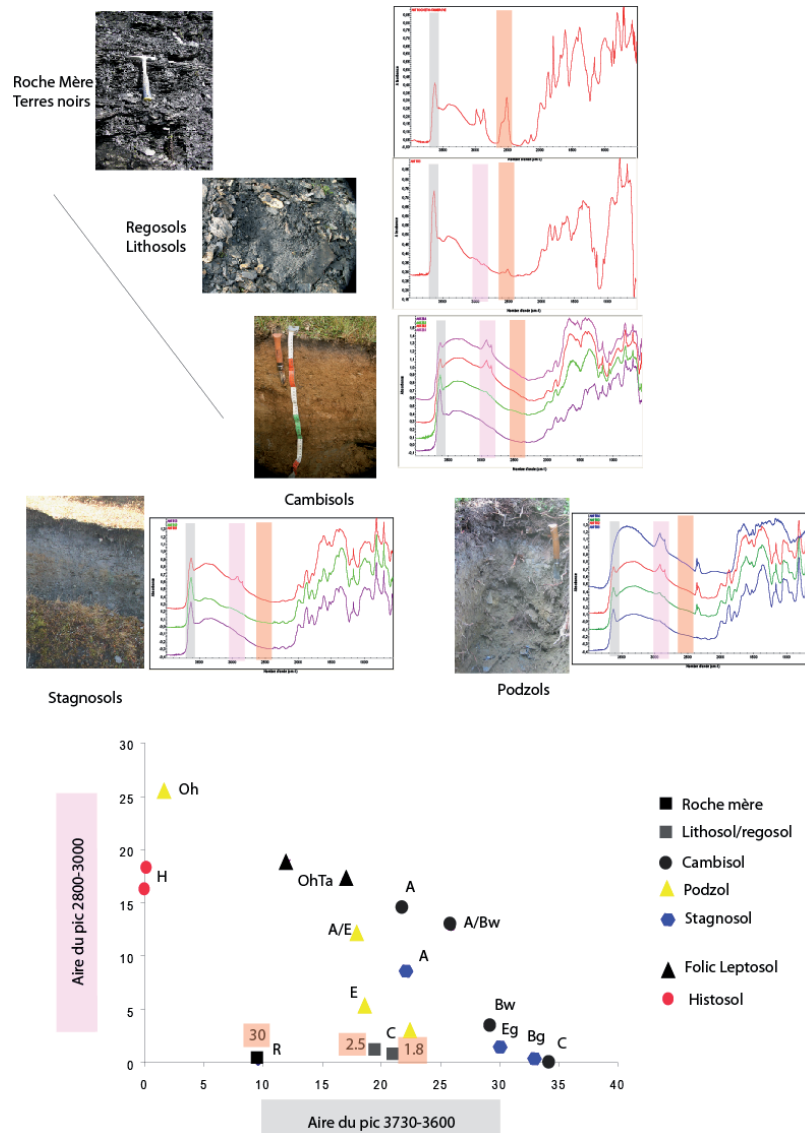


Figure 26. Spectres DRIFTS et aires de pics caractéristiques de sols du bassin versant du lac d'Anterne

Le jeu de données est ici insuffisant pour une approche statistique crédible mais la simple analyse classique des spectres permet de montrer le potentiel du signal. En effet les spectres infrarouges sont extrêmement complexes mais une approche très simple utilisant comme marqueurs i) une bande associée aux carbonates ($2430\text{--}2640\text{ cm}^{-1}$), ii) une bande associée aux matières organiques (ici la bande $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ des fonctions CH_3 et CH_2) et iii) une bande associée aux aluminosilicates ($3730\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) suffit à discriminer les principaux horizons. L'évolution de la surface de ces pics, tout en étant qu'imparfaitement quantitatives (simplement par exemple à cause de problèmes de réflexion

spéculaire cf Reeves et al., (2005) permettent de mettre en évidence la progressive décarbonatation des matériaux, l'incorporation de matières organiques et l'expression des résidus silicates de décarbonatation (Figure 26). A ce stade et sur la base de cette approche directe, il est difficile d'aller plus loin dans la capacité à discriminer les horizons.

Il existe enfin des cas où la nature des constituants minéraux formés dans les sols est directement décelable dans leur signature infrarouge. La figure 27 suivante présente les spectres infrarouges des deux principaux types de sols rencontrés dans le bassin versant de la lagune de Cointzio (Cf planche hors-texte) : des sols bruns andiques et des sols ferrallitiques.

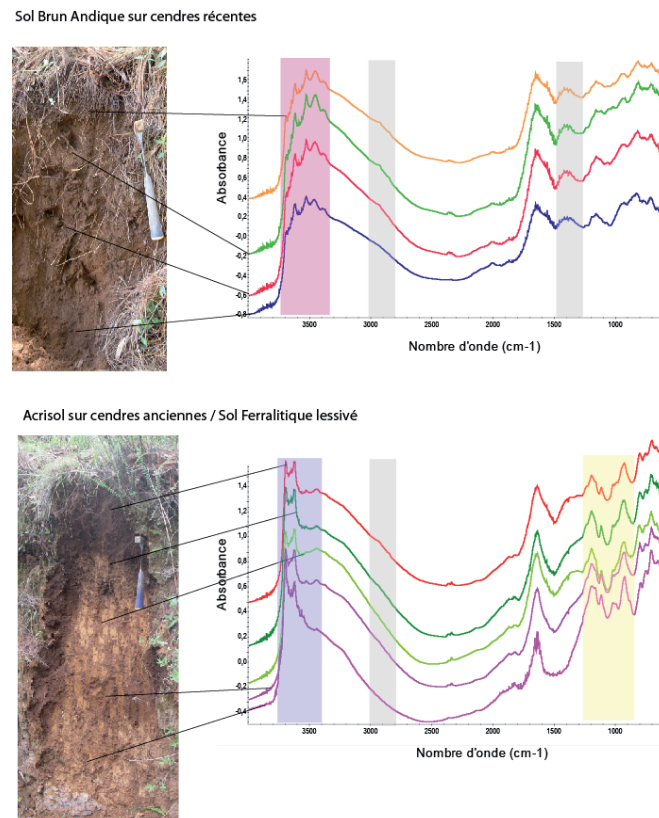


Figure 27. Spectres DRIFTS de sols andiques et ferrallitiques du bassin versant de Cointzio (D'après Evrard et al. in prep)

Ces deux sols qui dérivent de matériaux volcaniques différents (nature, texture, âge) sont clairement dans des états d'altération distincts. Les spectres infrarouges des sols bruns andiques montrent une succession de pics entre 3700 et 3400 cm^{-1} qui sont tout à fait caractéristiques de la Gibbsite. En revanche dans la même zone, les spectres infra-rouge des sols ferrallitiques sont caractéristiques de la présence de kaolinite. Cette différence de minéralogie directement liée aux pédogenèses est évident quel que soit l'horizon pris en compte. La DRIFTS est ici finalement un outil simple pour révéler des différences minéralogiques.

2.4.3.3. Capacité de la DRIFTS à discriminer des types de situations et d'usages des sols

Dans un autre contexte (bassin versant de l'Albenche) la question consistait à discriminer les principales sources de sédiments en terme d'usage des sols. En effet il s'agit d'un petit bassin versant essentiellement prairial et il convenait de distinguer les sources de sédiments superficielles des versants (érosion des sols cultivés et des sols pâturés) des sources internes au réseau hydrographique (lit de la rivière et berge des cours d'eau). La figure 28 ci-dessous met en évidence la très grande

similarité des spectres DRIFTS de ces différents types de situations. On constate simplement et de manière logique que les échantillons issus de la surface des sols présentent des bandes caractéristiques de matières organiques alors que les échantillons issus du réseau lui-même correspondent à des spectres dominés par les phases minérales (avec une contribution significative de la calcite particulièrement marquée pour les « Riverbed »).



Figure 28. Spectres DRIFTS caractéristiques des sols du BV de l'Albenche (d'après Poulenard et al., 2009)

Des analyses de discriminance réalisées sur l'ensemble des spectres permettent de démontrer la capacité de discriminance du signal (Figure 29).

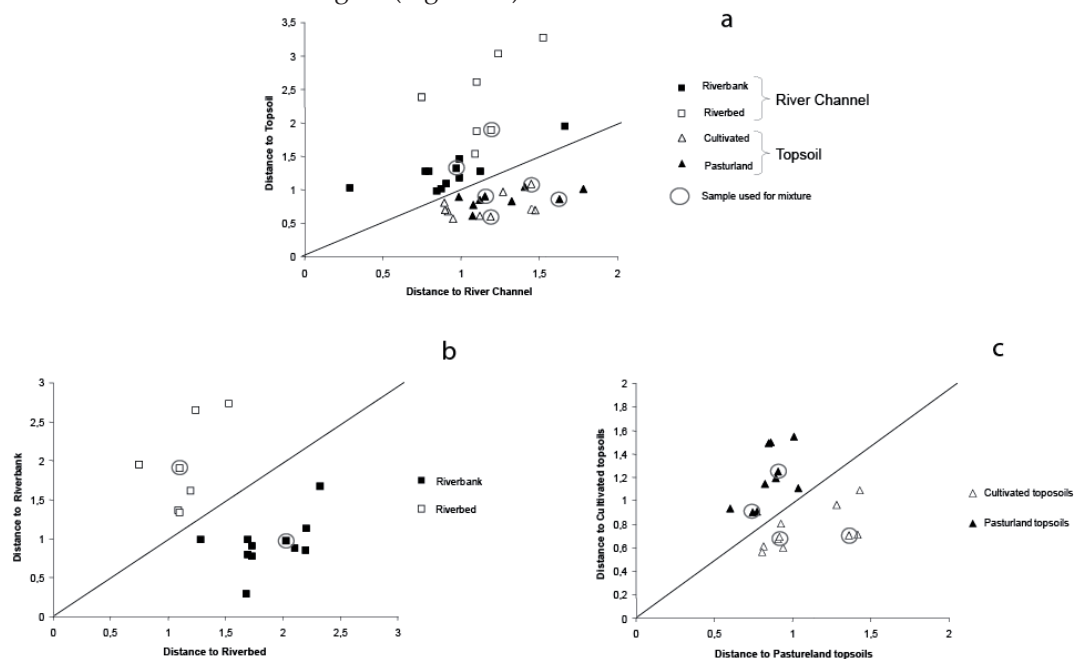
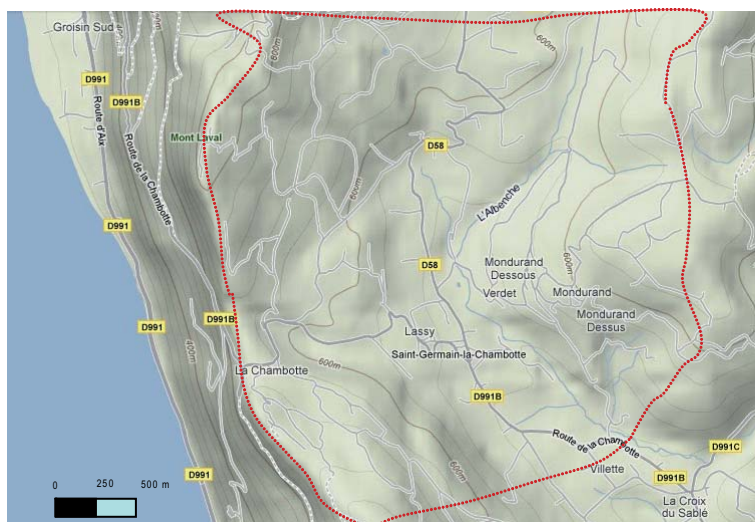
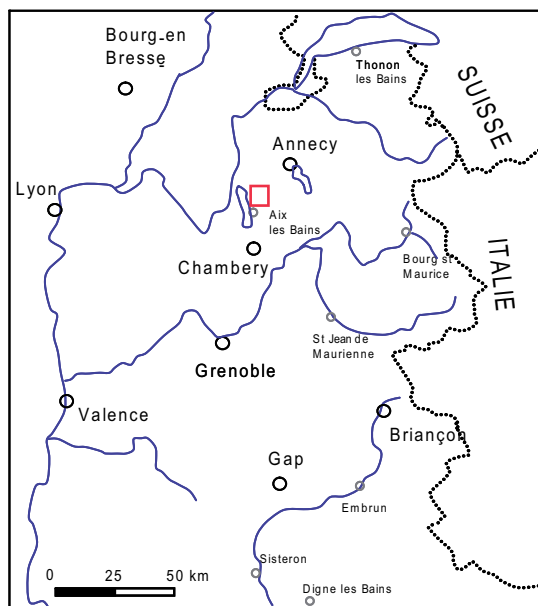


Figure 29. Analyse de discriminance réalisée sur les spectres DRIFTS des sols du BV de l'Albenche (d'après Poulenard et al., 2009)

Planche hors-texte

Bassin versant de l'Albenche

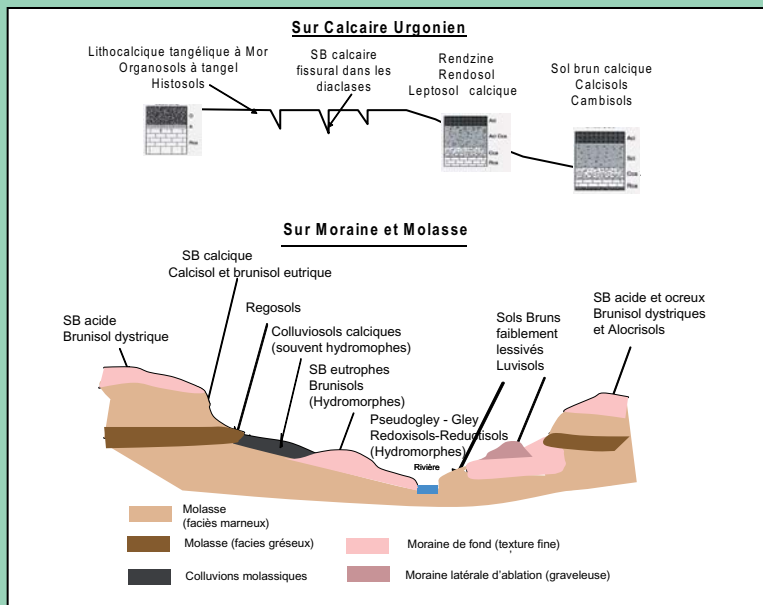
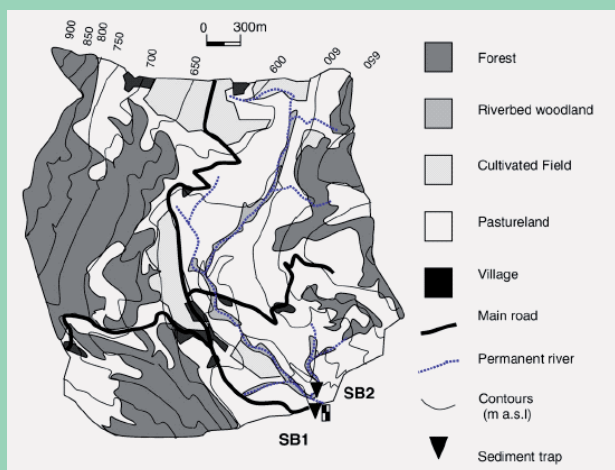
LOCALISATION



PAYSAGE



ORGANISATION DES SOLS



On est en effet capable de discriminer sans erreur d'attribution, des échantillons provenant de la surface des sols des échantillons provenant du réseau hydrographique lui-même (Figure 29a). Au sein de chaque groupe il est également possible de distinguer les sols de prairies des sols cultivés et les lits des berges (Figure 29b et c). Cependant, sur cette base, il s'est avéré impossible d'établir une discrimination fiable et de manière simultanée des quatre groupes.

2.4.3.4. Bilan sur l'utilisation de la DRIFTS comme pédosignature

Les exemples précédents ont illustré la capacité de la DRIFTS à discriminer des contextes pédologiques distincts. On doit toutefois noter que nous avons ici utilisé alternativement :

- la DRIFTS comme un outil simple et rapide d'identification des constituants dominants des sols (matières organiques, constituants minéraux primaires ou secondaires)
- la DRIFTS comme un outil simple d'identification des constituants minéralogiques dominants. Cette approche minéralogique directe des spectres IR n'apparaît pas possible dans tous les contextes mais elle permet de révéler certains composés spécifiques (gibbsite, gypse, verres volcaniques) ou des composés communs mais ultra abondants ou en phase pure (kaolinite, quartz, calcite). Dans ce cas la signature utilisable est minéralogique et la DRIFTS est un simple outil d'identification. La diffraction X pourrait donner dans ce cas le même type d'information mais elle est évidemment beaucoup moins facile à mettre en œuvre sur des grandes gammes d'échantillons.
- La DRIFTS comme signature globale d'un volume pédologique. On utilise alors l'ensemble du spectre comme empreinte. Cette approche est basée sur la recherche des zones des spectres dans lesquelles la variabilité des catégories à distinguer est maximale. L'analyse des données permet d'observer que c'est bien une combinaison de zones du spectre mettant en jeu des groupements fonctionnels organiques et minéraux qui est utilisée. Nos travaux montrent que cette approche est très efficace et permet de distinguer des ensembles indétectables par une analyse pic à pic des spectres.

2.4. Bilan général sur les pédosignatures à l'échelle du sol

Les tableaux 4, 5 et 6 ci-dessous synthétisent et résument les informations obtenues sur les différentes approches et méthodes susceptibles de pouvoir devenir des pédosignatures. Nous avons, pour l'instant, à l'échelle des sols, essentiellement renseigné l'aspect relatif à la capacité de ces méthodes à discriminer des états ou des usages des sols. Ce bilan doit constituer un premier outil pour réaliser (en fonction des objectifs fixés) des choix de méthodes à mettre en œuvre à l'échelle bassin versant puis dans des archives.

L'examen de ce tableau fait très clairement apparaître l'absence d'une méthode ou d'une empreinte pédologique associée qui soit générale, absolue et parfaite. Ce constat ne constitue pas une surprise. Il est évident que si une telle signature existait, son utilisation serait déjà largement répandue. Il faudra donc jouer de la combinaison de différentes approches et signatures pour pouvoir répondre aux objectifs fixés. L'important est alors de bien repérer leurs limites, leurs intérêts et leurs complémentarités pour pouvoir les associer de la façon la plus efficace.

Parmi les approches que nous avons tentées à cette échelle du pédon, nous en avons repéré un certain nombre (cf figure 30) qui nous semble être à la fois :

- efficace pour révéler le fonctionnement de la couverture pédologique
- aisément combinables
- discriminantes (soit seule, soit en combinaison)
- relativement simple à mettre en œuvre à l'échelle bassin versant

Ce sont principalement ces méthodes qui seront testées à l'échelle bassin versant pour repérer des zones sources contributives (chapitre 3) et dans des archives pour reconstituer l'histoire de la couverture pédologique (chapitre 4).

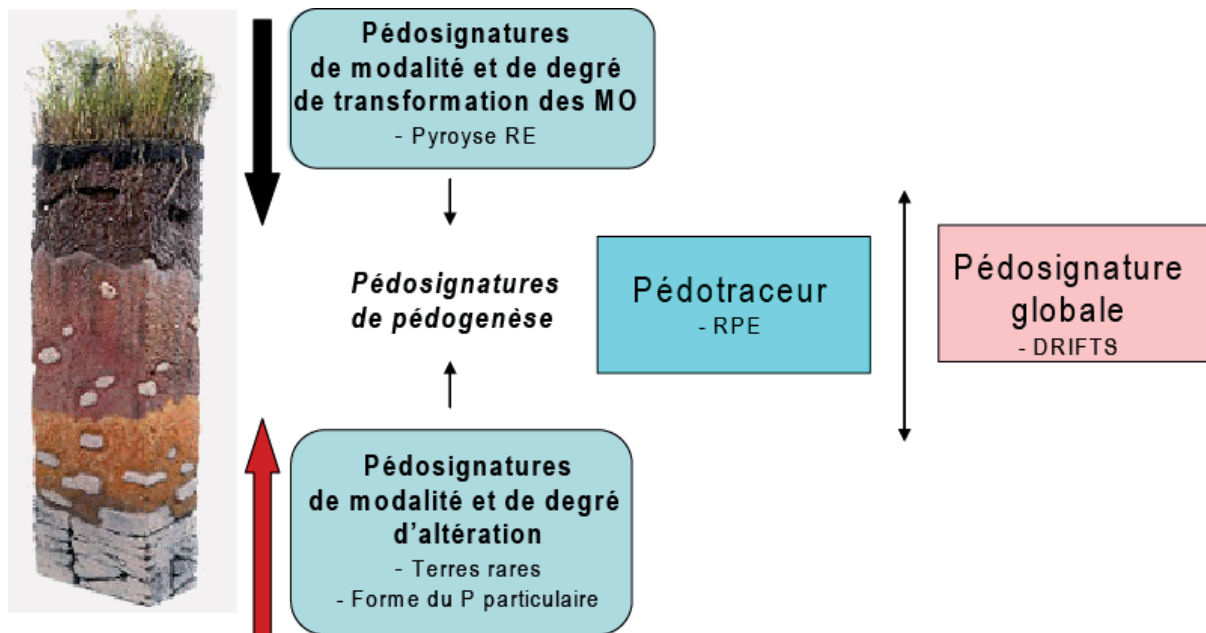


Figure 30. Pédosignatures clefs à l'échelle du pèdon

Tableau 4. Synthèse sur les pédosignatures à l'échelle du pédon : géochimie organique

Méthodes	Indicateurs utilisables	Signification Pédologique	Type d'empreinte	Limites	Intérêt
Pyrolyse RE	Indices HI/OI	Degré de transformation des MO Degré d'humification/polycondensation	Indicateur pédologique	Relations indices / trait pédologique non bijective	Révélateur global de l'état de la MOS
	Pyrogramme → familles pyrolytiques	Etat de transformation des MO Familles organiques dominantes	Pédosignature	Relation signatures / trait pédologique Grossière	Révélateur global de l'état de la MOS
RPE	Espèces présentes Position en champ Dg		Pédo-traceur	Difficulté à mettre en relation avec les processus pédogénétiques	Pédo-traceur spécifique stable
				Difficulté de réalisation (disponibilité, compétence pour l'interprétation)	
Spectroscopie de fluorescence	HIX, BIX, P-like, H-like	Type de substances humique Rapport entre humiques et molécules non-humifiées Présence et abondance de petites molécules de type protéique	Indicateur pédologique	Non utilisable comme traceur dans la plupart des cas	Révélateur global de la composition des MOD issus des sols Indicateurs de pressions pastorales et d'épandage
Chromatographie d'exclusion	Taille moyenne, Taille modale pondérée, coefficient de dispersion	Rapport entre humiques et molécules non-humifiées Présence et abondance de petites molécules Conformation des molécules	Indicateur pédologique	Non utilisable comme traceur	Révélateur du degré de réactivité et d'évolution des MOD (conformations)

Tableau 5. Synthèse sur les pédosignatures à l'échelle du pédon : géochimie minérale

Méthodes	Indicateurs utilisables	Signification Pédologique	Type d'empreinte	Limites	Intérêt
Terres Rares	REE pattern normalisée à la roche mère → enrichissement/ appauvrissement par rapport au substrat	Etat d'altération des roches	Pédosignature	Difficultés liées à la normalisation avec la RM	Approche globale (a priori plus stable qu'éléments majeurs) des degrés d'altération et partiellement des types de pédogenèses
		Processus d'altération (ex : décarbonatation, hydrolyse...)		Relations indices / trait pédologique non bijective (des processus divers peuvent conduire à un même spectre)	
	Rapport LREE/HREE	Type d'altération des roches Conditions de mobilisation des REE (complexation organique)	Pédoindicateur	Attention l'évolution du rapport peut avoir des causes variables	idem
Forme du P particulière	Anomalie en Ce	Processus d'oxydoréduction	Pédoindicateur	A manier avec précaution en fonction des anomalies déjà constatées dans les RM	Indicateur d'un processus pédologique clef mal renseigné par ailleurs
	PT /PT Roche	Etat d'altération des roches	Indicateur pédologique	Indicateur pédologique assez grossier	Simplicité
	→ enrichissement/ appauvrissement par rapport au substrat PO/PT ; PINA/PIA ; Diversité de la phase porteuse	Position dans le modèle d'évolution du P avec l'évolution des sols Stock relatif d'apatite et de P organiques	Indicateur pédologique	Difficulté analytique à déterminer	Indicateur qui a outre l'intérêt sur les sols un intérêt pour les milieux récepteurs (eutrophisation)

Tableau 6. Synthèse sur les pédosignatures à l'échelle du pédon : spectroscopie infrarouge

Méthodes	Indicateurs utilisables	Signification Pédologique	Type d'empreinte	Limites	Intérêt
	Présence éventuelle de pics non-équivoques → présence et quantité d'une phase minérale spécifique	Minéralogie	Pédotraceur	Rarement applicable	Simplicité
	Surface relative de pics liés : - à la MO - à des minéraux I (calcite, quartz) - à des aluminosilicates	Etat global d'évolution de la matrice pédologique au travers de ces grands ensembles matières organiques/Minéraux I/Minéraux II et hérités après altération	Indicateur pédologique	Absence d'une relation constante entre Surface et concentration (reflection spéculaire)	Simplicité Rapidité de mise en œuvre Faible coût → grand nombre d'échantillons étudiables
DRIFTS					
	Ensemble du spectre	???	Pédosignature	Empreinte globale avec traitements statistiques → Absence de relation déterministe entre spectre et processus pédologique	Idem plus une signature globale qui prend en compte phase minérale, organique et interaction organo-minérale
					Possibilité d'approche quantitative chimiométrique

Chapitre 3.

Empreintes des sols dans les bassins versants : conservation et reconnaissance des pédosignatures dans le réseau hydrographique.

3.1. Traçage de l'origine des sédiments : zones sources actives de production de MES

3.1.1. Traçage des sources de sédiments dans des petits bassins versants par DRIFTS

Les travaux ici présentés ont été publiés ou sont en voie de publication dans :

Poulenard J., Perette Y., Fanget B., Quetin P., Trevisan D., Dorioz J.M. **2009** Infrared tracing of sediment sources in a rural watershed. **Science of Total Environment**. 407 2808-2819

Poulenard, J. Lefrançois, J., Quétin, P., Grimaldi, C., Millery, A., Dorioz J.M., **2007**. Origine des matières en suspension dans les bassins versants ruraux. Conséquence pour le transport et la biodisponibilité du phosphore particulaire. **Oceanis**. 33 (1-2) 223-241

Evrard O., Némery J., Gratiot N., Duvert C., Ayrault S., Lefèvre I., **Poulenard J.**, Prat C., Bonté P., Esteves M. **2010** Sediment dynamics in soils and rivers of subtropical highland catchments of central Mexico. **Geomorphology**. 124 42-54e

Poulenard J., Legout C., Némery J., Bramorski J., Navratil O., Fanget B., Perrette Y., Esteves M. Tracing Sources of Sediments During Flood Events by Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform (DRIFT) : a Case Study in Highly Erosive Mountain Catchment (South French Alps). **Journal of Hydrology**. In Press

Evrard O., **Poulenard J.**, Némery J., Gratiot N., Ayrault S., Lefèvre I., Bonté P., Esteves M. Tracing sediment sources to control reservoir siltation in a tropical highland catchment of central Mexico. En preparation pour **Geochimica Cosmochimica Acta**

Nous avons montré au chapitre 2 que la signature DRIFTS était discriminante de différents volumes pédologiques d'intérêt, choisie en fonction du contexte d'étude. Pour pouvoir utiliser cette signature à l'échelle d'un bassin versant, il convient de vérifier :

- le caractère conservatoire de cette signature après séjour dans l'eau
- la possibilité de réaliser, à partir de spectres DRIFTS de sols et de matières en suspension prélevées dans la rivière, des estimations quantitatives des différentes sources mobilisées

3.1.1.1. Conservation du signal dans le réseau hydrographique

Afin d'établir le caractère conservatoire du signal DRIFTS, des expériences d'incubation d'échantillons de sols dans la rivière ont été menées à la fois sur le bassin versant de l'Albenche (stage d'Amandine Jacquier) et sur le bassin versant du Galabre (stage de Master 2 d'Amélie Douchin co-

encadré avec C. Legout du LTHE de Grenoble). Dans les deux cas, il s'agissait d'étudier l'évolution des spectres IR d'échantillons de sols bien connus et placés dans des sacs (maille de 35 µm) dans les cours d'eau, et ce, pendant des durées variables.

Le tableau 7 suivant présente les résultats obtenus dans le cas de l'Albenche. On utilise ici l'analyse de discriminance qui a été préalablement établie pour distinguer les différents types de sols (cf supra). Il s'agit de vérifier si en utilisant des échantillons ayant séjourné dans la rivière, l'analyse de discriminance attribuera sur la base du spectre DRIFT la bonne classe d'appartenance.

Tableau 7. Evolution de la classe attribuée par analyse de discriminance sur DRIFTS après des séjours dans la rivière (sacs) de durée variable (d'après Poulenard et al, 2009) ;

CT : Cultivated Topsoil ; PT : Pasturland topsoil ; RBE : Riverbed ; RBA : Riverbank

Table 1 – Results of immersing topsoil and sediment samples in the river: variations in the class attributed by discriminant analysis and in the Mahalanobis distance from the center of the class			Before incubation	2 days	5 days	9 days	14 days	24 days
Sample A60	DA class	CT	CT	CT	CT	CT	CT	CT
Cultivated topsoil (CT)	M. distance		0.43	0.57	0.63	0.69	0.47	0.4
Sample S11	DA class	PT	PT	PT	PT	PT	PT	PT
Pastureland topsoil (PT)	M. distance		0.9	0.77	0.8	0.87	0.9	0.93
Sample S8	DA class	RBE	RBE	RBE	RBE	RBE	RBE	RBE
Riverbed (RBE)	M. distance		0.98	1.0	1.1	1.1	0.99	1.2
Sample B3	DA class	RBA	RBA	RBA	RBA	RBA	RBA	RBA
Riverbank (RBA)	M. distance		0.9	0.92	0.9	0.99	0.85	1.0

Dans les trois cas étudiés et quelle que soit la durée du séjour (de 2 à 24 jours) dans l'eau, l'échantillon est reconnu sur la base de son spectre DRIFTS comme appartenant à sa classe d'origine (ici horizon A de sols cultivés ou de sols pâturés, lit de la rivière, berge du cours d'eau). Il n'y a aucune mauvaise attribution quelle que soit la durée du séjour dans l'eau.

Dans l'expérience réalisée sur le bassin versant du Galabre, les choses sont un peu plus complexes car ce sont des mélanges de sources qui sont mis à incuber dans la rivière. A l'issue des différentes périodes d'incubation, les spectres DRIFTS sont réalisés. On utilise alors la modélisation chimiométrique PLS (cf infra) pour estimer sur la base du spectre les proportions relatives des différentes sources. Dans ce cas d'échantillons à mélange connu et incubé, c'est évidemment le décalage par rapport à la situation initiale qui nous importe (Figure 31).

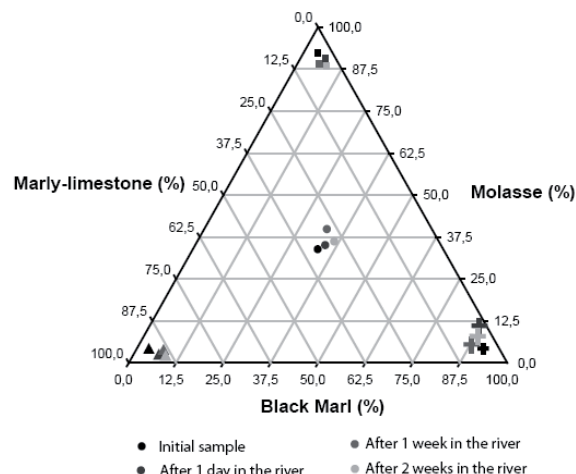


Figure 31. Contribution relative de trois sources de sédiments réelle (échantillon initiale) et déterminée par DRIFTS-PLS (autres échantillons) après des séjours dans la rivière plus ou moins long

On constate que la modélisation PLS d'échantillons incubés dans la rivière (points de couleurs) conduit à une estimation des contributions relatives des différentes sources assez proche de

la valeur réelle (point noir). L'écart est de l'ordre de 10% sans qu'une tendance d'augmentation de cet écart apparaisse avec la durée d'incubation. On constate simplement une légère augmentation du pourcentage estimé de marne noire (liée peut-être au dépôt de matériaux en provenance de cette formation au cours de la période d'incubation).

Cette expérience montre cependant :

- le caractère largement conservatoire du signal DRIFTS en rivière
- la possibilité d'utiliser des outils chimiométriques de type PLS pour une estimation quantitative des sources (cf ci-dessous).

3.1.1.2. Constitution d'un modèle quantitatif d'origine par PLS

Pour passer d'un spectre DRIFTS de MES à l'origine des sédiments, nous avons construit une stratégie originale basée sur l'utilisation d'une méthode chimiométrique à présent couramment utilisée : la régression des moindres carrés partiels (Partial Least Squares Regression : PLSR).

Encadré méthodologique III

Régression des moindres carrés partiels

La spectroscopie infra-rouge fournit des jeux de données très volumineux (parfois plus de 6000 variables par échantillon selon la résolution d'acquisition du signal) avec des variables (i.e. longueurs d'onde) par nature très corrélées. En effet il s'agit de données continues où un signal mesuré à une longueur d'onde donnée est très dépendant de ceux mesurés aux longueurs d'onde voisines (Roger, 2005).

La construction des modèles de prédiction basée sur la spectroscopie nécessite donc la mise en oeuvre de méthodes statistiques spécifiques avec des données contenant plus de variables corrélées entre elles que d'individus (i.e. échantillons).

Les méthodes les plus efficaces sont des méthodes d'étalonnage basées sur l'apprentissage : elles utilisent donc une base constituée d'un ensemble de spectres auxquels correspondent des valeurs de la grandeur à prédire.

La régression PLS consiste à ajuster un modèle statistique linéaire reliant une matrice de variables explicatives X (les descripteurs, ici la matrice des valeurs d'absorbance DRIFT) à une matrice de variables réponses Y. Dans notre cas la variable réponse Y correspond à la proportion de telle ou telle source (sols) dans le sédiment étudié.

La procédure PLS peut être résumée par l'équation suivante :

$$Y = XB + E$$

Y est une matrice de n individus, X est une matrice de n individus par k variables prédictives, B est une matrice de coefficients de régression et E est le terme d'erreur du modèle

Durant le processus de modélisation, la régression PLS résume les descripteurs (matrice X) en une série de composantes th (aussi appelées facteurs, axes factoriels, variables latentes ou scores X) deux à deux orthogonaux. A la différence de l'analyse en composantes principales, ces composantes sont construites de manière à expliquer au mieux la matrice Y.

Si on laisse le nombre de variables explicatives croître sans contrôle voire dépasser le nombre d'observations, le risque est d'obtenir un modèle qui s'ajuste parfaitement aux données mais dont les estimations obtenues par combinaison des variables explicatives s'avèrent incapables de prédire correctement les valeurs des variables expliquées pour de nouvelles observations. L'objectif de la régression PLS est donc d'extraire des «composantes», responsables de la variation des variables explicatives (ici des valeurs d'absorbance à certaines longueurs d'onde), qui modélisent au mieux le comportement des variables expliquées (ici la proportion de telle ou telle source de sédiments).

Comme le choix du nombre de composantes influence fortement la qualité du modèle (Roger, 2005), un test strict de l'importance de chaque composante PLS est nécessaire et la sélection de composantes non significatives doit être évitée (Wold et al., 2001). Le nombre de composantes PLS sélectionnées est souvent déterminé par l'examen de la courbe PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares). La valeur PRESS est un indicateur de l'erreur de prédiction dans une régression PLS. Chaque fois que l'on rajoute une composante PLS représentant une information utile au modèle d'étalonnage multivarié, les valeurs de l'erreur du modèle et du PRESS sont réduites. Pour un nombre donné de composantes PLS, la valeur PRESS atteint un minimum. L'ajout de composantes supplémentaires à ce point n'améliore plus le modèle de régression PLS et peut même affaiblir sa capacité prédictive (sur-apprentissage).

Les modèles de régression PLS étant construits dans un but prédictif, il est important de pouvoir tester de manière fiable leur robustesse. Différentes méthodes permettent d'évaluer la robustesse et donc de valider les modèles en précisant leur puissance prédictive. Certaines méthodes utilisent le jeu de données initial pour réaliser une validation croisée du modèle (cas de jeux de données avec peu d'individus), d'autres valident le modèle sur un jeu de données spécialement acquises pour une validation indépendante (cas de jeux de données avec de nombreux individus). Parmi les critères de validation des modèles PLSR, les plus fréquemment utilisés sont l'erreur standard de prédiction (RMSEP) et de validation croisée (RMSECV), l'erreur résiduelle de prédiction (RPD), et le coefficient de détermination entre les valeurs prédites calculées par le modèle et les valeurs réelles (Q^2 dans le cas d'une validation croisée, R^2 dans le cas d'une validation indépendante).

a) Création au laboratoire de mélanges expérimentaux des sources

La construction de nos modèles par PLS suppose donc la constitution d'un jeu de données d'apprentissage pour établir la relation spectres – proportion des différentes origines. Nous avons choisi de procéder à la constitution, en laboratoire, de séries d'échantillons correspondant à des mélanges des différentes sources potentielles dans des proportions connues. La figure 32 montre, dans le cas du bassin versant du Galabre, les 45 échantillons générés au laboratoire sur la base de mélanges à différentes proportions pondérales des trois sources de sédiments étudiés (dans ce cas type de roche).

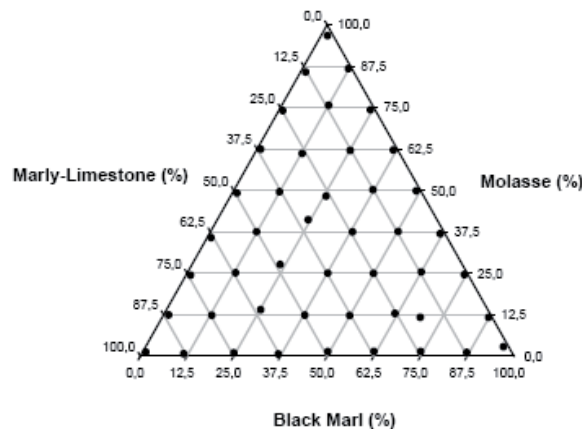


Figure 32. Contribution relative des trois sources de sédiments étudiés dans le BV du Galabre dans les mélanges expérimentaux de trois sources de sédiments (d'après Poulenard et al., In Press)

L'ensemble de la procédure reposant ensuite sur la constitution de ce jeu d'apprentissage et de validation du modèle, la plus grande attention est requise sur les échantillons purs de chaque source. Afin de réduire les risques et pour prendre en compte la variabilité au sein de chaque source, les échantillons purs de chaque catégorie (qui seront mélangés entre-eux) sont eux-mêmes le fruit de mélanges d'échantillons appartenant à ces catégories. Dans l'exemple ci-dessus, ce sont 4 échantillons qui sont utilisés pour constituer l'échantillon de référence des sols sur calcaire, 4 pour celui des marnes noires et 4 pour les sols sur calcaire-marneux.

b) Création du modèle PLS

Si l'utilisation de PLS est désormais hyper classique en science du sol, l'opération de création du modèle est dans notre cas un peu plus délicate ; En effet dans notre cas :

- les variables à expliquer sont des mélanges, et non pas des concentrations, mesurées par une technique indépendante
- le nombre d'échantillons d'apprentissage est relativement faible
- les échantillons utilisés pour construire le modèle (les mélanges réalisés au laboratoire) sont différents de ceux qui seront utilisés pour les prédictions (les MES récoltés dans le cours d'eau).

Il s'agit donc de construire un modèle robuste en étant certain d'utiliser le nombre de composantes permettant de trouver le meilleur compromis entre la description du set de calibration et la capacité du modèle à la prédiction.

Pour ce faire, le nombre de composantes est estimé en réalisant des analyses en validation croisée sur un jeu de calibration lui-même divisé en un set d'entraînement (St) et un set de validation (Sv). Cette validation croisée est réalisée en calculant un modèle pour le set d'apprentissage et en testant la prédiction sur le set de validation avec un nombre croissant de composantes. Le PRESS est calculé et représenté graphiquement. En suivant les recommandations de la littérature (Daszykowski et al., 2002), un rapport Sv/St de $\frac{1}{2}$ est utilisé. Dans les études réalisées (Albenche, Galabre, Cointzio) le nombre de composantes choisies en utilisant cette procédure est soit de 3 (Albenche Galabre) soit de 4 (Cointzio).

Toujours dans la volonté de construire un système de prédiction stable, nous avons décidé de construire autant de modèles PLS qu'il y a de sources à estimer par bassin versant. Autrement dit, la proportion de chaque source sera estimée indépendamment des autres sources. Si la somme des estimations est proche de 100%, alors les modèles de prédiction pourront être considérés comme robustes. Si non, soit les modèles seront à rejeter, soit il faudra considérer qu'une source explicative du spectre IR des MES est manquante dans le jeu. Chaque modèle PLS est constitué en utilisant un système avec un jeu de validation et un jeu de calibration. On cherche ensuite sur le jeu d'apprentissage à minimiser l'erreur standard de validation croisée (RMSECV) et le coefficient de détermination entre les valeurs prédites calculées par le modèle et les valeurs réelles. Enfin, sur le jeu de validation, on vérifie la bonne capacité de prédiction du modèle et on calcule l'erreur résiduelle de prédiction (RPD) entre les valeurs estimées sur ce jeu et les valeurs réelles.

La figure 33 suivante présente trois exemples de comparaison entre valeurs réelles et valeurs prédites par le modèle dans les trois contextes où cette approche a été menée.

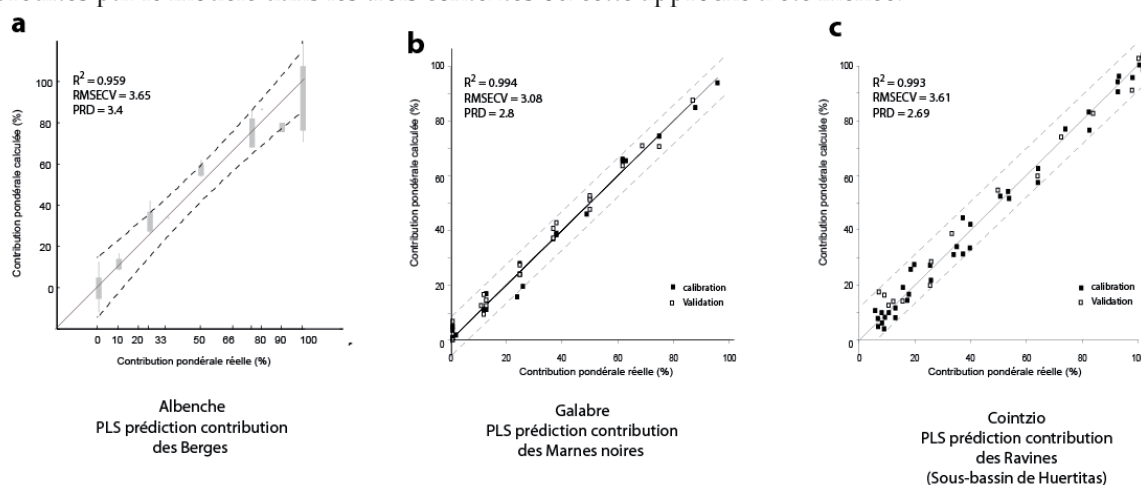


Figure 33. Comparaison des contributions réelles et calculées par le modèle PLS sur les spectres DRIFTS d'échantillons de mélanges de trois bassins versants étudiés (d'après Poulenard et al., 2009 ; Poulenard et al., in Press ; Evrad et al., In prep)

Globalement, les modèles constitués ainsi sont capables de prédire les proportions des différentes sources constituant les mélanges expérimentaux avec une variation de l'ordre de 10 à 20% pour un intervalle de confiance à 95% (lignes pointillées dans la figure 33). Cette valeur où les RMSECV et PRD seraient considérés comme très élevés si l'objectif était d'estimer la contribution d'un constituant. Ici et compte tenu de l'objectif, cette précision dans la capacité de prédiction apparaît tout à fait suffisante. Il est donc possible d'appliquer ces modèles aux spectres DRIFTS des sédiments récoltés dans les réseaux hydrographiques. Il convient toutefois de noter que compte tenu de l'incertitude calculée, seuls les ordres de grandeurs et les variations de grandes ampleurs pourront être interprétés.

3.1.1.3. Origine des sédiments et Zones Sources Actives

a) Albenche

Sur ce petit bassin versant agricole connecté au lac du Bourget, la question environnementale fondamentale concerne le transfert du phosphore particulaire associé aux matières en suspension. Fondamentalement, nous avons posé l'hypothèse d'une relation entre les propriétés du P particulaire (et notamment la part susceptible d'être relarguée en PO₄ dans les milieux récepteurs) et l'origine des sédiments. En effet nous avons montré que leur charge en P et le fractionnement de celui-ci est clairement dépendant de l'état dans la pédogenèse et de l'usage agricole (cf chapitre 2 - Poulenard et al., 2008).

L'utilisation de la stratégie DRIFTS-PLS pour établir un bilan d'origine des MES d'un bassin agricole consistait la deuxième étape. Nous avons simplement ici considéré dans un premier temps, deux grandes catégories de sources :

- les horizons de surface des sols cultivés et pâturés (forte charge en P particulaire, teneur en P organique élevée)
- les berges du réseau hydrographique (faible charge en P, faible teneur en P organique..)

Le modèle DRIFTS-PLS est appliqué à des sédiments collectés dans des pièges et relevés tous les 15 jours pendant 2 ans. Deux bassins versants (Figure 34) sont étudiés : SB1 correspondant à un BV complexe de 900 ha composé à 60% de zones pâturées et cultivées et SB2 plus petit (80 ha) et essentiellement forestier.

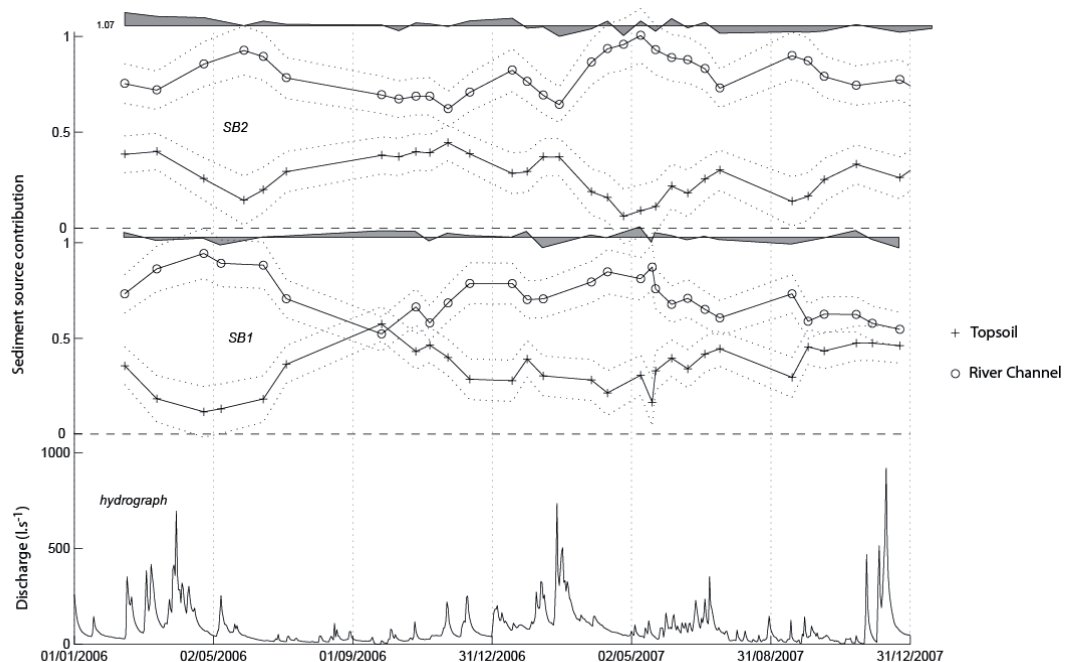


Figure 34. Contribution des sols de surface et des berges aux sédiments exportés de deux petits bassins versants de l'Albenche (d'après Poulenard et al., 2009)

Pour les deux bassins versants, la somme des deux contributions (calculée par des modèles PLS totalement indépendants) est très proche de 1 (entre 1.15 et 0.96). Ce résultat permet de valider notre stratégie. Les spectres DRIFT des sédiments sont bien expliqués par la combinaison des spectres des sources en proportions variables.

En dépit des incertitudes relativement importantes et qui sont reportées sur le graphe (zone avec pointillés), quelques éléments se dégagent :

- les berges des cours d'eau sont à cette échelle les sources dominantes
- il existe des périodes (printemps, crues de reprises hydrologiques) où la contribution des sources de versants devient significativement plus élevée.
- l'évolution des contributions dépend du type de MOS dominant dans le bassin.

Couplés avec des mesures quantitatives de flux sédimentaires, ces résultats sur l'origine, permettent de proposer le modèle suivant d'évolution de l'origine des sédiments dans ce type de bassin versant (figure 35).

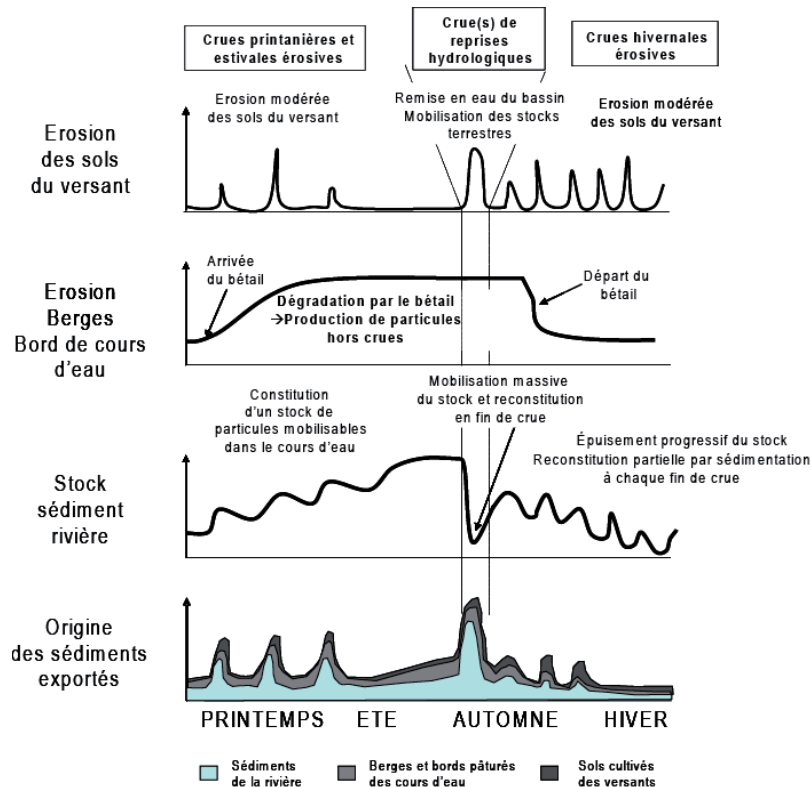


Figure 35. Schéma global d'évolution des sources de sédiments et des dynamiques érosives dans le bassin versant de l'Albenche (d'après Poulenard et al., 2007 ; Poulenard et al., 2009)

La dégradation des berges et des bords de cours d'eau liée à la présence du bétail représente la source principale des MES. Cette production de particules, qui débute avec l'arrivée du bétail au printemps, est complètement déconnectée des événements hydrologiques (Figure 35). Les particules, produites hors crues, sont partiellement exportées alors que les débits sont faibles. Au bilan les exportations de MES hors crues représentent plus de 20% et jusqu'à 50% du bilan total annuel de MES exportées. Une part importante de ces particules est cependant stockée dans la rivière, alimentant le stock de sédiments qui grossit au cours de ces périodes.

Au moment de la reprise hydrologique qui succède aux étiages estivaux (en général un événement dans le bassin de l'Albenche), les sédiments accumulés dans la rivière, et dont le stock a pu subir de légères oscillations au cours de crues mineures, vont être massivement exportés. Pendant les crues, les débits et les concentrations de MES vont être extrêmement importants, mais l'essentiel des sédiments provient de la remise en suspension des sédiments de la rivière. Suite à ces événements de reprise hydrologique, une reconstitution partielle du stock liée au dépôt et à la sédimentation en fin de crue peut éventuellement s'effectuer. En effet des sapements de berges post-crue (quand les sols de berges saturés ne sont plus en équilibre avec le niveau d'eau déjà abaissé en décrue) sont

fréquemment constatés à ce moment. Des stocks de sédiments mobilisables spatialement très regroupés se constituent ainsi dans la rivière.

Dès le départ du bétail en stabulation, la production de particules déconnectée de l'activité hydrologique s'estompe. Le stock de sédiments dans la rivière déjà bien entamé lors de la reprise hydrologique, va peu à peu s'épuiser avec l'augmentation du débit hivernal.

En reliant les deux approches que nous avons développées sur ces bassins (origine des MES et propriétés du P particulaire), nous mettons en évidence l'importance de la constitution du stock de sédiments dans la rivière. L'évolution de ce stock (stockage progressif, déstockage massif, reconstitution en fin de crue....) semble un élément fondamental de la dynamique des MES dans ce type de bassin. Parallèlement des modifications très importantes des propriétés du P particulaire surviennent après contact avec les eaux chargées en P dissout dans ce compartiment. Les épisodes remobilisant ces sources (crues de reprises hydrologiques notamment) constituent donc des moments clefs pendant lesquels le « pouvoir eutrophisant » des apports pourrait être maximum.

b) Galabre

Dans ce cas, les questions concernent les types lithologiques des sources dominantes des MES sachant que des ravines semblent actives dans un grand nombre de formation. Par ailleurs, c'est l'application de la méthode DRIFT-PLS à des crues qui est ici testé. Les sédiments ici étudiés sont prélevés par préleveur automatique déclenché lors des crues. La figures 35 et 36 présentent les résultats obtenus sur deux crues à relation concentration- débit opposé :

- Une crue (12/08/2008) avec pic de turbidité très postérieur au pic de débit (crue antihoraire dans un diagramme $\text{Concentration} = f(\text{débit})$). Cette distribution est classiquement interprétée comme correspondant à une dominance des sources primaires (versant) et avec une origine majoritairement distale des MES
- Une crue (21/11/2007) avec un pic de turbidité synchrone ou légèrement antérieur au pic de débit (crue horaire dans un diagramme $\text{Concentration} = f(\text{débit})$). Cette distribution est classiquement interprétée comme correspondant à une dominance des sources secondaires (remobilisation des sédiments du réseau hydrographique) et/ou avec une origine majoritairement proximale des MES

Sur les deux crues étudiées, la somme des contributions est toujours située entre 100 et 112%, c'est-à-dire des valeurs tout à fait conformes à ce que nous pouvions attendre. L'application de nos modèles aux MES conduit à des estimations raisonnables de l'origine des sédiments en prenant en compte les trois modalités marnes noires, molasses et marno-calcaires.

Les marnes noires sont toujours dominantes avec des contributions supérieures à 60%. Ce résultat est conforme aux observations de terrain, aux essais de suivis colorimétriques (Douchin, 2010) et aux mesures de suivis géochimiques (Evrard et al., 2011). Il est par ailleurs cohérent avec la courte distance entre l'exutoire du BV (avec préleveur) et un système raviné sur ce substrat dont le caractère hyper-érodible n'est plus à démontrer (cf les travaux réalisés sur le bassin versant de Draix (Mathys et al., 2003; Mathys et al., 2005; Oostwoud Wijdenes et Ergenzinger, 1998).

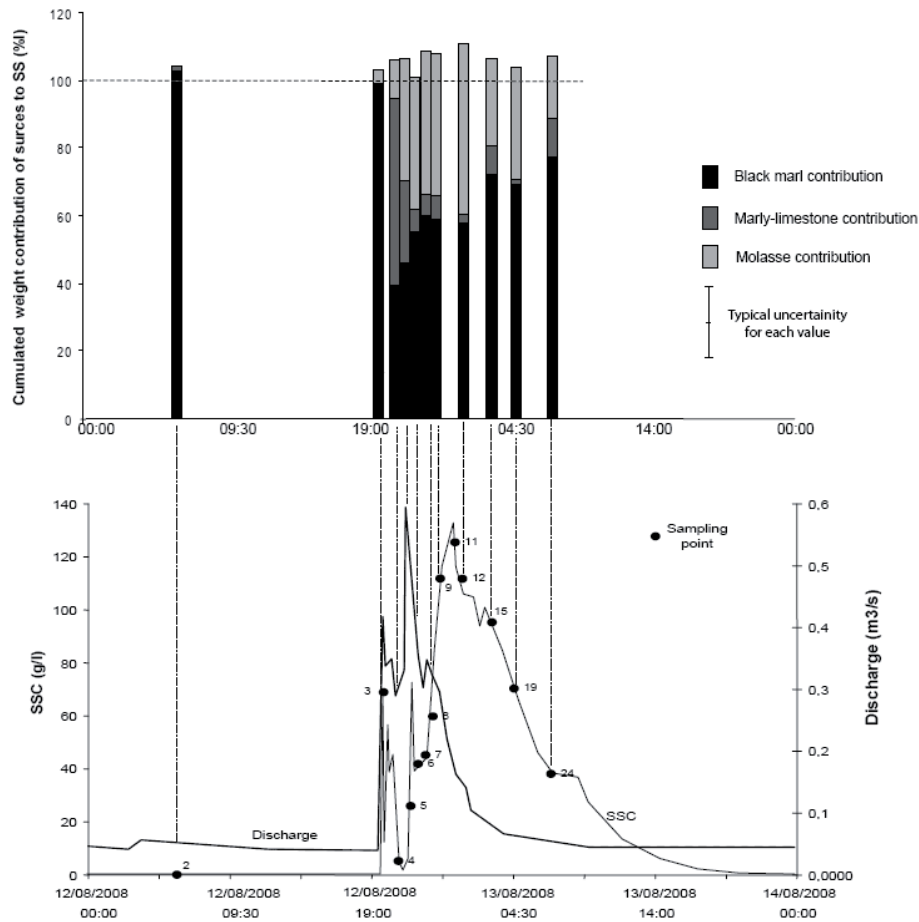


Figure 35. Origine des MES (déterminée par DRIFTS-PLS) exportés du BV du galabre au cours de la crue du 12-13 Aout 2008 (d'après Poulenard et al., accepté)

Il convient toutefois de remarquer que pour la crue anti-horaire, la proportion de molasse devient non négligeable (notamment au moment du pic de turbidité). L'apport de ce type de matériaux apparaît très logique avec le type de crue avec contribution de sources éloignées et avec la distribution spatiale de ces matériaux (existence de systèmes ravinés sur substrat molassique dans des positions distales de l'exutoire). Lors d'un événement poussant d'abord les sédiments stockés dans la rivière (crue du 21/11/2007), ce sont ces matériaux qui se retrouvent très ponctuellement être dominants. En effet, les ravines en marnes noires sont connectées très près de l'exutoire et l'essentiel des sédiments préalablement stockés dans le réseau ne peut provenir que du système molassique. Dès que ce flush est passé, les marnes noires redeviennent ultra-dominantes.

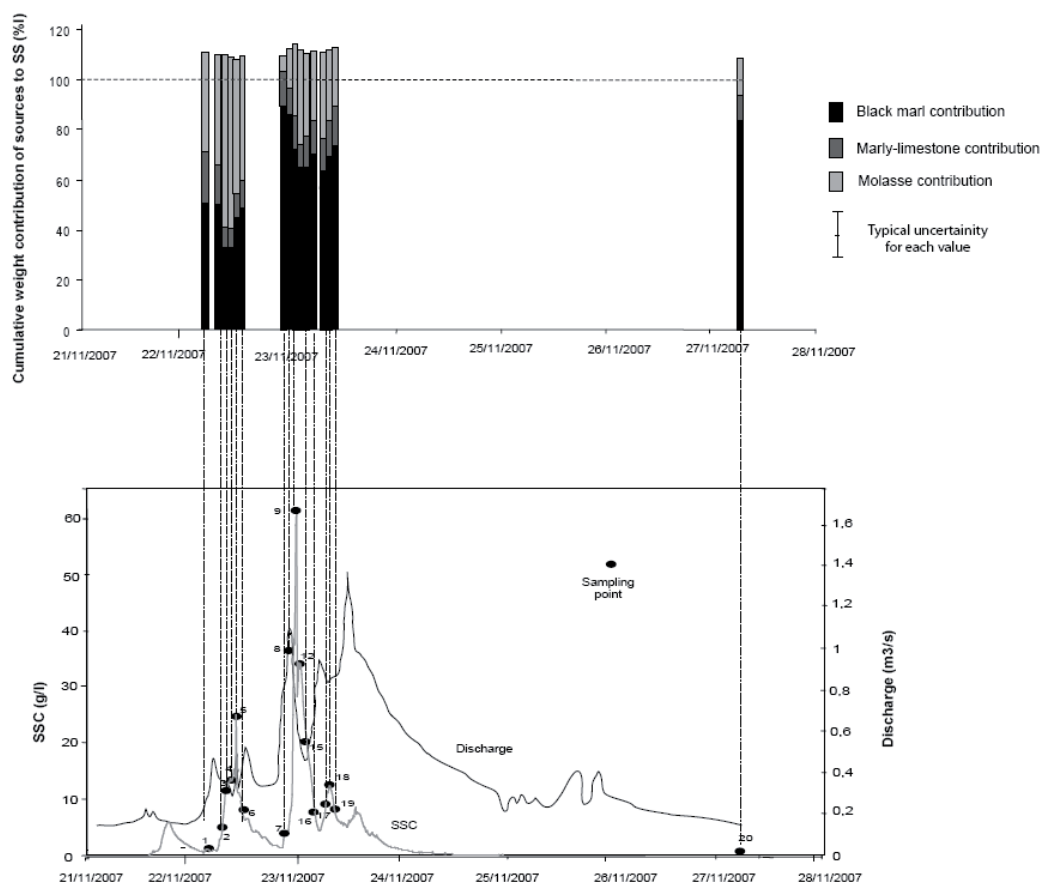


Figure 36. Origine des MES (déterminé par DRIFTS-PLS) exportés du BV du galabre au cours de la crue du 22-24 Novembre 2007 (d'après Poulenard et al., In press)

Dans ce bassin à la dynamique sédimentaire très contrastée, de par le caractère hyper-érosif des substrats et à la présence de bad-lands, les origines des MES lors des crues déterminées par combinaison DRIFTS-PLS se révèlent être très cohérentes avec ce que l'on sait de la dynamique érosive du bassin. On constate de plus que ces origines varient assez considérablement au sein d'une crue et entre les crues. Le type d'outils ici développé apparaît très adapté à cette problématique de suivi d'origine à l'échelle de la crue compte tenu notamment du nombre très élevé d'échantillons à traiter (nombre qui devient prohibitif pour un suivi par des méthodes géochimiques classiques).

c) Cointzio

i) Sous-bassin de Huertitas

Dans ce sous-bassin versant entièrement constitué de sols ferralitiques, nos estimations de l'origine des sédiments ont visé à discriminer i) des apports en provenance du vaste système de ravines ii) des apports en provenance des horizons de surface cultivée (essentiellement ici en maïs). Il existe en effet ici un débat sur l'origine des ravines et l'actualité de leur fonctionnement (C. Prat – comm person).

Nos résultats (Figure 37) mettent en évidence la prédominance des ravines comme source de sédiments (toujours plus de 80% de l'origine).

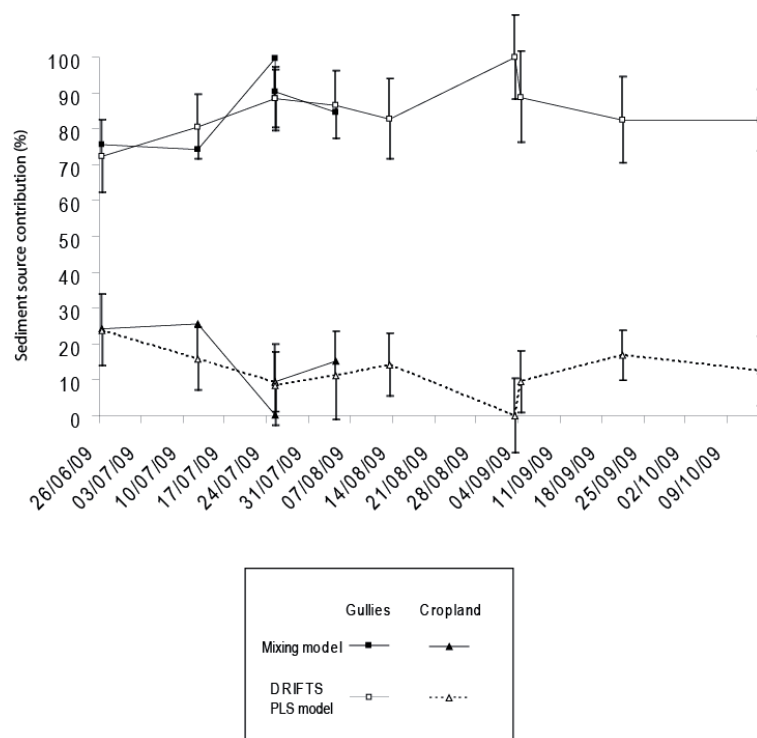


Figure 37. Evolution des contributions relatives des sols cultivés et des ravines dans le BV de Huertitas- Comparaison des estimations réalisées par DRIFT-PLS et par géochimie (d'après Evrard et al., in prep)

Il faut noter cependant que la contribution des sols cultivés n'est jamais nulle et que pour un bassin versant aussi érosif (perte moyenne supérieure à 1000 t/km²/an), une contribution de l'ordre de 20 % des horizons de surface des espaces cultivés, correspond à un flux spécifique déjà très élevé.

Il est à noter que globalement nos résultats sont ici très cohérents avec ceux obtenus par la méthode géochimique classique.

ii) Sous-bassin de La Cortina

Le sous bassin de la Cortina est constitué de sols andiques dominés par la gibbsite. Il s'agit d'un bassin versant situé en altitude et composé d'espaces forestiers et d'espaces cultivés (maïs d'une part, et depuis une dizaine d'années par des plantations d'avocats).

Nos estimations d'origine des sédiments exportés révèlent la prédominance des horizons de surface de ces sols de surface cultivée (à nu entre les avocats) comme source de sédiments. Les sols sous forêts ne semblent pas contribuer aux exportations hormis les quelques espaces dégradés autour des axes de communication.

iii) Sous-bassin de Potrerillos

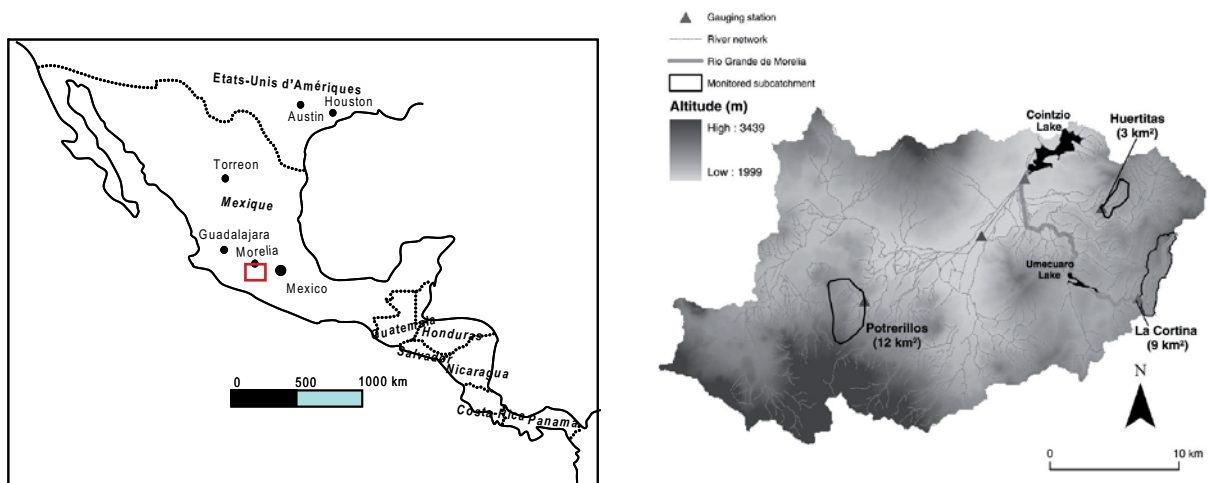
Le sous bassin de Potrerillos est un bassin versant mixte avec à l'aval un système de ravines développé dans des sols ferralitiques et un amont avec des sols andiques. L'examen des spectres infra-rouge des sols de la zone amont révèle que les sols ne sont pas, ici, dominés par la gibbsite comme dans le cas de la Cortina, mais par une argile 1 :1 mal cristallisée. Sans que l'infra rouge ne puisse constituer à lui seul une méthode d'identification absolue, il est vraisemblable de considérer que ce constituant soit de l'halloysite. C'est en effet le constituant classique dominant la minéralogie des sols à caractère andique de ce type.

On a cherché ici, comme dans le cas de Huertitas à discriminer les apports en provenance des ravines des apports liés aux sols cultivés. Cependant dans le cas présent, les sols cultivés sont des sols andiques à halloysite et les sols ravinés des sols ferralitiques.

Planche Hors-texte

Bassin versant de la laguna de Cointzio

LOCALISATION



PAYSAGE

Bassin versant de Huertitas (Acrisols)



Systèmes de ravines sur Acrisols

Bassin versant de La Cortina (Andisols)



Culture de Maïs sur Andisols

Culture d'Avocat sur Andisols

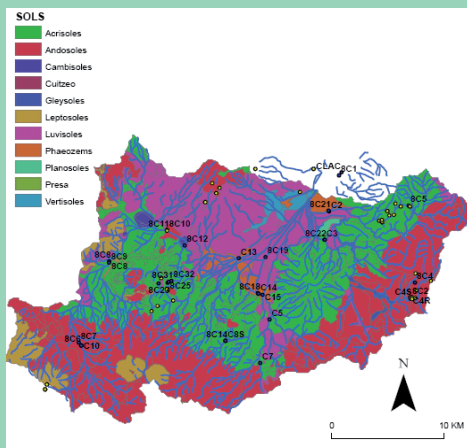
ORGANISATION DES SOLS

La Cortina



Andisol (WRB, 2006)

Andosol - Sol brun andique (CPCS, 1967)
Silandosol (RP, 2008)



Huertitas



Acrisol (WRB, 2006)
Sol ferrallitique (CPCS, 1967)
Ferrallitisols (RP, 2008)

Nos résultats montrent des situations très contrastées avec des épisodes pour lesquels les ravines semblent être les seuls pourvoyeurs de sédiments. A l'inverse, il existe des situations (en particulier en début de saison des pluies) dans lesquelles les sédiments exportés sont clairement dominés par une origine de type sols andiques.

Ces très fortes variations saisonnières de l'origine des sédiments sont également retrouvées par l'approche géochimique. Cependant les proportions d'origine trouvées par les deux méthodes diffèrent très profondément.

Là encore, il apparaît que notre méthode, en prenant en compte les groupements fonctionnels organiques, conduit à une estimation assez différente de la seule prise en compte de la géochimie minérale. L'importance de la phase organique dans notre approche est une nouvelle fois confirmée par la simple relation avec le flux de C organique exporté (Figure 38).

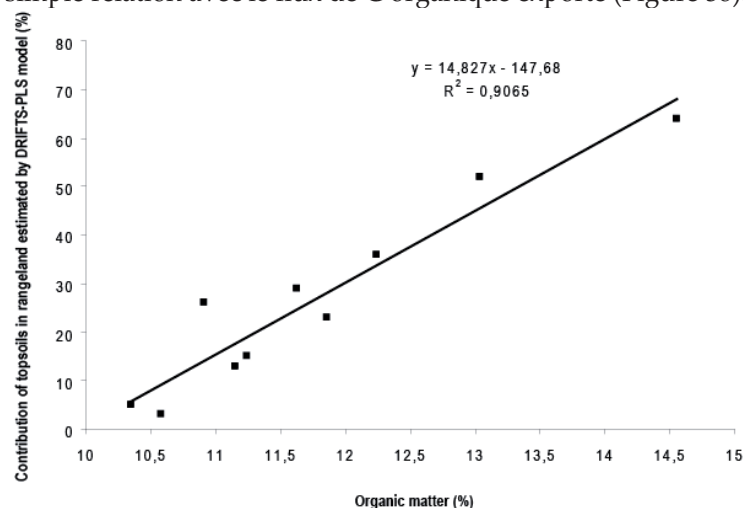


Figure 38. Relations entre teneur en MO et contribution des sols de surface au MES sur le BV de Porterillos

Cette relation conduit donc à considérer que le flux exporté de MO est totalement dépendant de la contribution des sols cultivés à l'érosion. Cette conclusion a évidemment de grosses conséquences environnementales sur le couplage fonctionnement des systèmes terrestres et flux de carbone.

iv) Bassin versant complet - Undameo

Nous avons ici simplement considéré deux types de sources : les sols ferralitiques et les sols à caractère andique. Notre approche, basée sur un nombre très restreint de sources, apparaît risqué à cette échelle. Une utilisation directe des valeurs absolues de la proportion des sources considérées nous semble dangereuse, compte tenu du fait i) que des sources importantes pourraient avoir été négligées (sols vertiques des bas-fonds.... ii) que les quelques échantillons ayant servi aux mélanges risque de mal représenter la diversité des situations dans chaque domaine (sols ferralitiques et sols andiques).

En dépit de ces limites, nos résultats (Figure 39) semblent cohérent avec i) une somme des estimations proche de 1, ii) une dominance logique des sols ferralitiques ravinés comme source de sédiments en particulier lors de la saison des pluies, iii) une plus grande contribution des sols andiques (cultivés) pendant les périodes où les sols cultivés sont à nu.

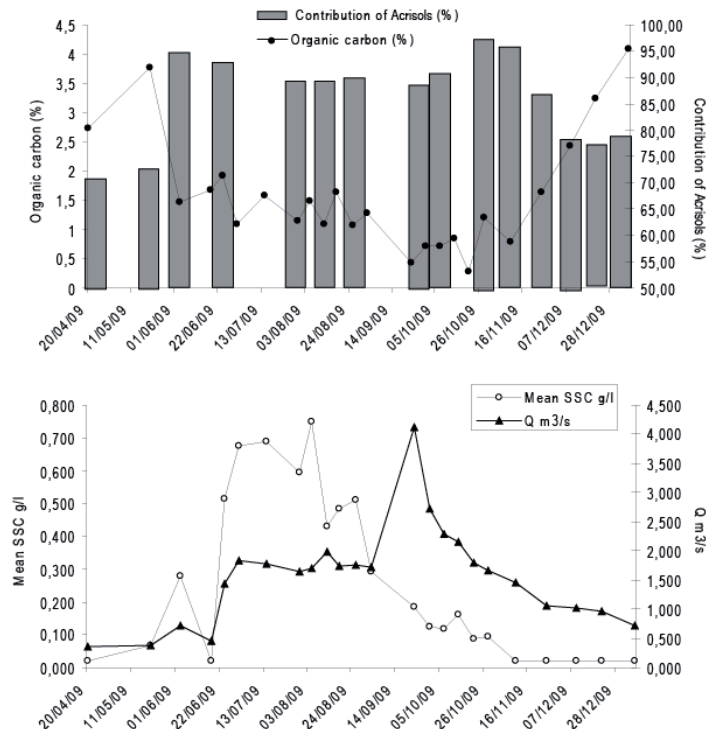


Figure 39. Contribution des sols cultivés et des ravines aux MES exportées du BV de huertitas estimation par DRIFT (d'après Evrad et al., in prep)

Or, un examen attentif des données hydrologiques et des données chimiques (Données recueillies par N Gratiot et J Nemery) met en évidence que les périodes hors saison des pluies correspondent à des périodes pendant lesquelles i) le flux érosif est très faible (avec simplement quelques sapement de berges) ii) le flux de COD en provenance de zones polluées non assainies est très important. La circulation se réalisant très lentement dans des débits faibles, l'adsorption de MO sur la phase solide devient importante. Les teneurs relativement élevées en MO des sédiments pendant cette période conduit le modèle PLS à considérer que cette MO provient de l'érosion de ce qui est le plus riche en MO dans les données entrantes : les horizons de surface des sols cultivés andiques. On assiste donc à une mauvaise attribution de l'origine par l'effet combiné d'un mauvais choix des échantillons sources pertinents et par un effet d'adsorption de MOD sur une phase solide. En dépit de ce biais éventuel, le simple examen des spectres (Figure 40) met clairement en évidence la prédominance de l'érosion des acrisols.

En comparant cette figure 40 aux spectres présentés sur la figure 27, on constate que l'utilisation de la DRIFTS pour repérer les sols dominants dans l'exportation de MES d'un bassin versant est parfois envisageable même sans couplage avec des modèles chimiométriques. On a alors un outil simple et opérationnel d'identification de l'origine pédologique des MES.

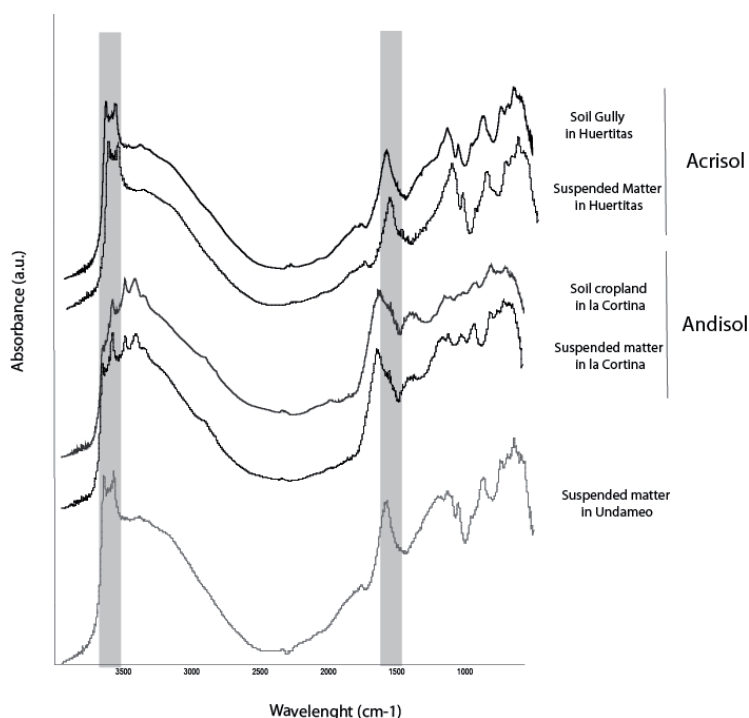


Figure 40. Comparaison du spectre DRIFTS moyen de sols et des MES dans les sous bassins de Huertita et, de la Cortina. Mise en évidence de la similitude du spectre moyen des MES d'Undameo avec celui des Acrisols.

3.1.1.3. Bilan sur l'utilisation de la DRIFTS comme méthode de reconnaissance de l'origine des sédiments

Le couplage DRIFTS-PLS comme méthode de reconnaissance des sources de sédiments et de MES constitue une approche clairement originale par rapport à ce qui est fait traditionnellement dans ce domaine. Les exemples précédents ont montré l'efficacité de cette méthode dans le cadre de bassins versants de taille modeste. Le gros point fort de cette méthode par rapport aux méthodes classiques est évidemment lié à son faible coût et à la rapidité des mesures spectroscopiques infrarouge (qui plus est non-destructives). Il découle de cet avantage méthodologique et financier la possibilité de traiter un très grand nombre d'échantillons. L'hypothèse est donc de développer une méthode peut-être moins résolue pour chaque échantillon (incertitudes toujours relativement élevées) mais permettant de traiter une telle masse d'échantillons, que ce qui est perdu en résolution individuelle est largement regagné par une meilleure prise en compte des variations spatiales et temporelles.

A ce titre il convient toutefois de préciser que la phase critique est évidemment la phase de calage du modèle DRIFT-PLS sur des mélanges expérimentaux. La lourdeur de préparation de ces mélanges, le poids énorme des échantillons qui constituent ces mélanges et finalement le faible nombre de combinaisons réellement réalisées sont des points faibles très évidents de cette approche.

Dans une première phase de mise au point de cette approche (phase non encore terminée), le calage-comparaison avec les approches géochimiques du type de celle développée depuis 15 ans par l'équipe de Walling semble toujours nécessaire. Il s'agit toutefois de garder à l'esprit que notre approche prend en compte des radicaux organiques totalement ignorés par ces techniques de géochimie minérale. Dans l'état actuel de nos réflexions, cette prise en compte de la MO semble dans certains cas un avantage (cf le cas de potrerillos). Dans d'autres cas, par exemple des systèmes dans lesquels il existe un flux important de DOC d'origine terrestre ou autochtone de la rivière s'adsorbant sur les particules, notre relation DRIFTS-Origine des particules risque de ne plus être stable (cf exemple d'Undameo). Cet inconvénient pouvant d'ailleurs se transformer en avantage si la question est justement de repérer ces interactions entre origine des particules et origine du carbone associé.

3.1.2. Traçage géochimique multi-outils des sources de sédiments dans un système sol-BV-Lac (Lac d'Anterne)

Les travaux ici présentés ont été publiés ou sont en voie de publication dans :

Giguet-Covex C., Arnaud F., **Poulenard J.**, Disnar JR, Delhon C., Francus P., David F., Mourier B., Enters D., Rey PJ., Delannoy J.J., **2011** Changes of erosion patterns during the Holocene in a currently treeless subalpine catchment inferred from lake sediment geochemistry (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). **The Holocene**. *Sous Presse*

Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Lombard C., Protière M., Blondel T., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguet-Covex C. EPR barcodes for tracing Natural Organic Matter at broad space and time ranges. **Soumis à Environmental Science and Technology**

Poulenard J. Giguet-Covex C., Mourier B., Malet E., Enters D., Arnaud F., Tracing sediment sources in a subalpine lake catchment by organic and mineral pedosignatures. En preparation pour **Catena**

Ils ont également été présentés dans les communications suivantes :

Giguet-Covex C., Arnaud F., Enters D., **Poulenard J.**, Disnar JR, David F., Delhon C., Delannoy JJ, **2009** . Holocene Paleoenvironmental reconstruction from laminated sediments of the high-alpine lake Anterne (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

Enters D., Arnaud F., **Poulenard J.**, Giguet-Covex C., Malet E., Wihlem B. **2009**, A coupled environmental monitoring and lake sediment study to understand factors generating torrential floods in an alpine catchment (Giffre valley, NW French Alps). European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

3.1.2.1. Utilisation d'une pédosignature d'altération : examen des Terres Rares

Les résultats présentés au chapitre 2, sur l'utilisation des terres rares comme témoin des processus de pédogenèse et d'altération nous permettent de tenter une utilisation de ces TR comme pédosignatures à l'échelle du Bassin Versant.

Nos efforts ont été pour l'instant focalisés sur le bassin versant du lac d'Anterne. En effet, d'une part la couverture pédologique de ce bassin est maintenant bien connue. D'autre part nous avons installé depuis 2007 un ensemble de dispositifs permettant de suivre la dynamique des sédiments dans le système bassin versant-lac (cf planche hors-texte). Nous avons en particulier installé i) un réseau de pièges passifs à sédiments (type First Flush Sampler) sur les principaux affluents au lac et sur des sous bassins-versants homogènes permettant de récolter qualitativement les types de matériaux exportés par sous-bassin versants, ii) des dispositifs de pièges à sédiments dans le lac. Ces pièges sont relevés au minimum à la fin de la période de fonte (début Juillet) et à la fin de la période estivale (début octobre).

Dans une première étape nous avons cherché à vérifier le caractère conservatoire de la signature TR en comparant, dans des mini-bassins versants homogènes en terme de sols (de quelques centaines à milliers de m²), la signature TR des sols de la signature TR des sédiments piégés (soit dans les pièges installés par nos soins, soit dans des pièges naturels). Il est à noter que pour limiter les problèmes de tris granulométriques éventuels, ces comparaisons ont porté sur la fraction granulométrique inférieure à 63 µm à la fois pour les sols et pour les sédiments. La figure 44 présente un exemple de ces résultats.

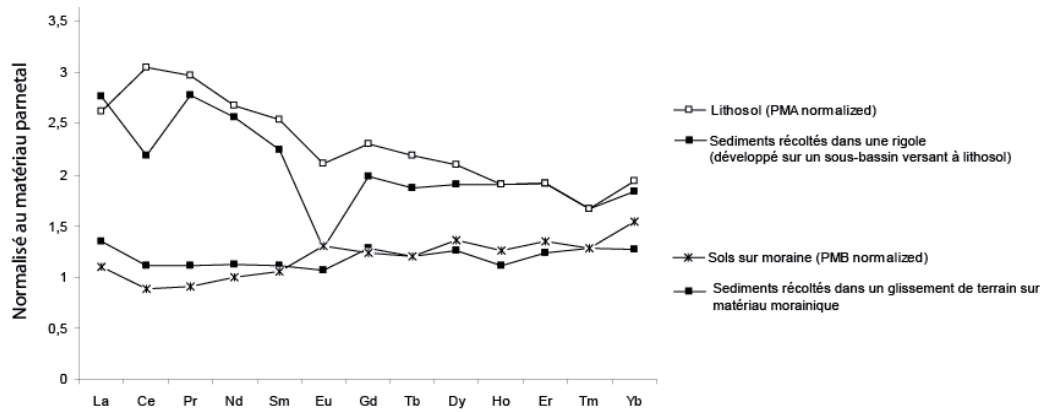


Figure 41. Comparaison de distribution des TR entre sols et sédiments récoltés sur des mini BV initiaux (d'après Poulenard et al., in prep)

De manière globale, la correspondance entre sols et sédiments exportés de ces sols est toujours excellente en terme de distribution des TR normalisées aux roches mères. On observe cependant des différences parfois notables sur les deux TR redox dépendants : le cerium et l'euprium.

Ce résultat est évidemment à limiter au contexte étudié (fraction granulométriques, temps de stockage des sédiments récoltés court, bassin de montagne à activité biologique réduite ...) mais permet d'envisager l'utilisation de cette signature comme traceur d'origine.

Cependant, dès que l'on quitte les sous-bassins versants initiaux, on se heurte à la difficulté de rencontrer des substrats variés et donc à l'impossibilité de normaliser les TR à une roche mère homogène. Si dans certains cas, une correction par une moyenne des TR des substrats peut avoir un sens, il est des cas (par exemple contact entre roche carbonatée et non carbonatée) ou l'utilisation de moyennes n'a aucun sens. Il convient donc alors de repasser à une normalisation internationale simplement pour pouvoir comparer les teneurs dans les sols et dans les sédiments.

La figure 42 ci-dessous présente la position des principales roches et des principaux sols dans un diagramme avec les teneurs en Nd (TR légère) et en Yb (TR lourde) normalisés à leur teneur dans le Post-Archean Average Australian Sedimentary Rock (PAAS). On observe à nouveau ici ce que nous avons décrit au chapitre 2 avec un enrichissement relatif pendant la phase de décarbonatation puis une perte relative dans la deuxième phase d'altération.

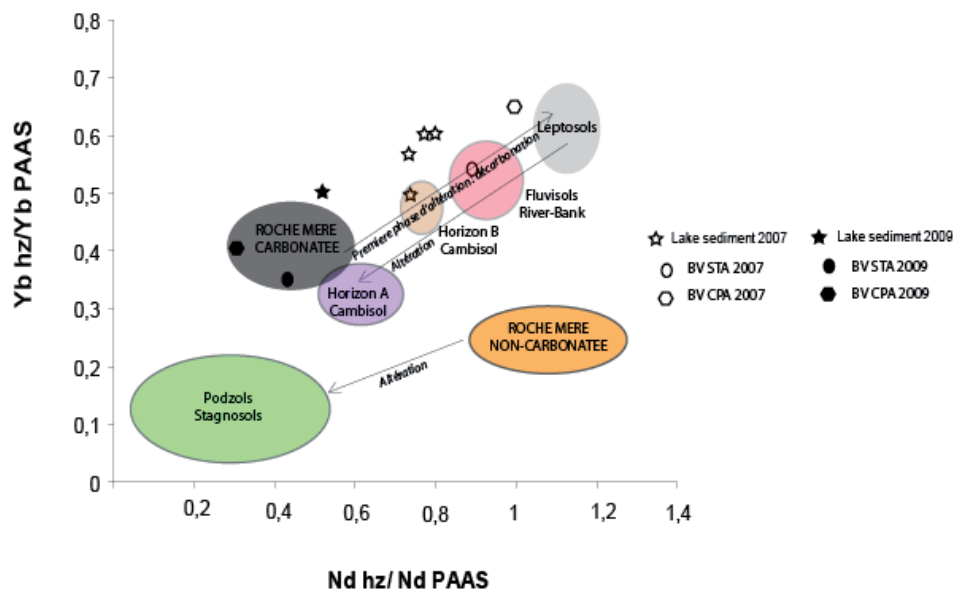


Figure 42. Comparaison de la position de sols (zone de couleur), sédiments de rivière (BV STA et BV CPA) et sédiments de lacs (Etoile) dans un diagramme composé de ratio de TR (d'après Poulenard et al. in prep)

La position de quelques sédiments récoltés dans les deux principaux affluents du lac et dans les pièges à sédiments récoltés en octobre dans le lac (point profond à 12m) est également figurée sur la figure 46 pour les années 2007 et 2009.

Si l'année 2009 correspond à une année plutôt calme en termes d'épisodes pluviométriques intenses et de transport sédimentaire, il n'en est pas de même pour l'année 2007. En effet, une série de gros épisodes orageux en Juillet-Aout ont conduit à la rupture de la stratification de température du lac et à la formation d'un épais (<5cm) dépôt de sédiments laminés (cf Figure 43).

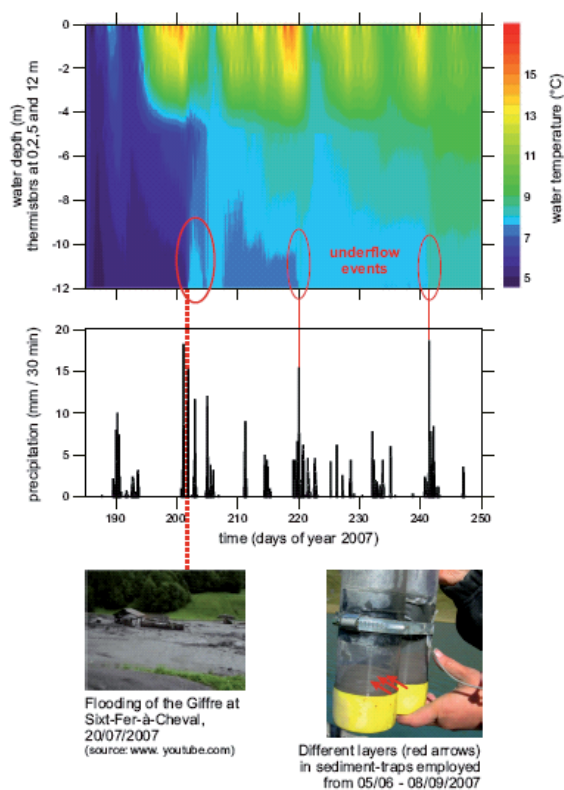


Figure 43. Événement de Juillet 2007. Rupture de la stratification thermique, crue et sédiments dans la rivière (d'après Enters et al., 2009)

Nos résultats (Figure 42) mettent en évidence que si, lors d'une année calme, les matériaux mobilisés sur le versant et sédimentés dans le lac présentent une signature TR proche de celle des roches mères en tout début d'altération et encore riche en carbonates, lors de ces événements intenses, des sources de matériaux plus évolués et plus altérés sont mises en jeux. Les spectres TR des matériaux exportés lors de l'événement de 2007 correspondent soit à des horizons d'altération profonds (B ou C) de sols développés, soit à des horizons de surface de Leptosols. Il est à noter que les sédiments récoltés dans les rivières sont plus proches du pôle leptosols et ceux du lac plus proches du pôle « horizons d'altération ».

Méthodologiquement, le fait que les différences inter-annuelles, liées à des conditions de mobilisations différentes, soient plus importantes que les variations entre sédiments récoltés dans les rivières ou les lacs nous semble un point très positif. En effet cela indique qu'en dépit de modifications granulométriques et physicochimiques liées au séjour dans l'eau, la signature pédologique est suffisamment forte pour être conservée.

3.1.2.2. Utilisation complémentaire d'une pédosignature organique : la pyrolyse RE

En suivant la même logique de comparaison, nous avons positionné les mêmes sédiments dans le diagramme HI/OI (cf chapitre 2) de pyrolyse RE (Figure 44).

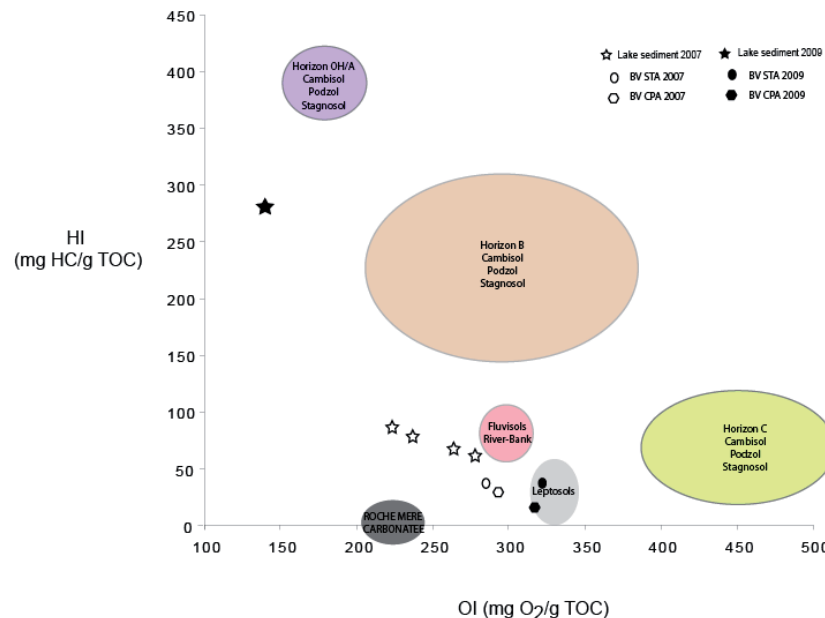


Figure 44. Comparaison de la position de sols, sédiments de rivière et sédiments de lacs dans un diagramme $HI=f(OI)$ (d'après Poulenard et al. in prep)

On constate :

- que les matériaux exportés en 2007 (notamment les sédiments récoltés dans les lacs) présentent une signature RE proche de celle des fluviosols et des berges de rivières. Les sédiments récoltés dans la rivière ne sont pas très différents mais ils s'approchent plus nettement des leptosols.
- que les matériaux exportés en 2009 et récupérés dans la rivière présentent des caractéristiques très proches de celle des horizons peu évolués (Leptosols)
- les matériaux récupérés en 2009 dans le piège à sédiments au fond du lac sont nettement plus riches en MO (données non présentées) et s'écartent considérablement des autres échantillons en terme de composition avec un HI très élevé (révélant la présence de MO peu évoluée). Il s'agit ici vraisemblablement d'une production de MO autochtone dans le lac.

L'analyse des pyrogrammes (non présentée ici) confirme les faits ci-dessus exposés.

3.1.2.3. Utilisation de la RPE

La figure 45 ci-dessous résume les informations obtenues sur les différentes espèces semi-quinoniques composant le spectre RPE des sols et des sédiments du lac d'Anterne. Nous ne disposons malheureusement pas de données sur les sédiments des années 2008 à 2009 et nous ne pourrions donc raisonner que sur la seule année 2007.

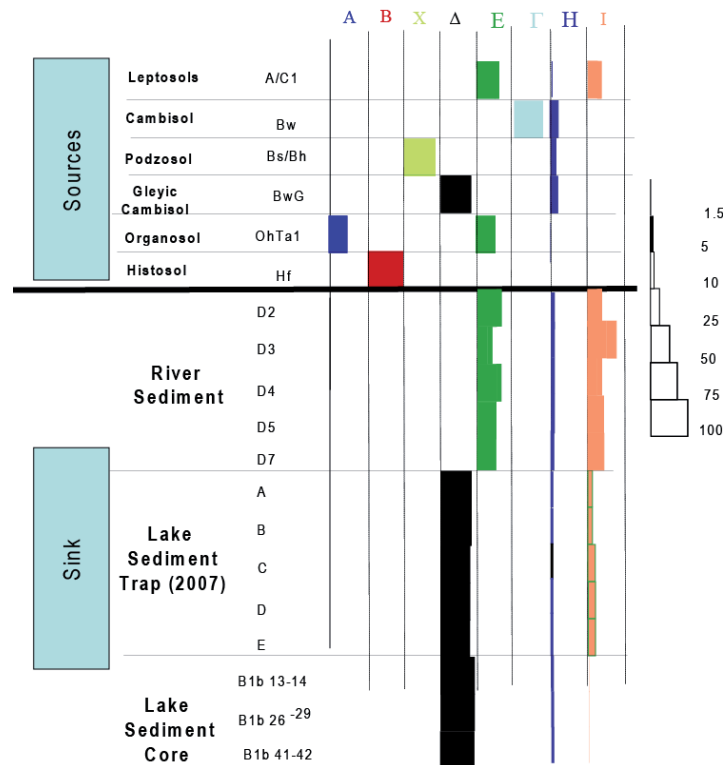


Figure 45. Espèces semi-quinoniques présents dans les sols et les sédiments du BV d'Anterne

On constate, qu'ici, il existe une différence notable de signatures entre les sédiments récoltés dans les rivières (avec une signature proche de celle des leptosols) et les sédiments récoltés dans le lac (avec une dominance d'espèces identifiées dans les sols bruns hydromorphes et les stagnosols mais avec la présence de la bande I caractéristique des leptosols). Les sédiments récents du lac (de l'ordre de la centaine d'années- cf chapitre 4) présentent également cette signature de sols hydromorphes.

Compte tenu des résultats acquis en utilisant les autres techniques (présence d'un mélange de matériaux issus des Leptosols à nu et des berges de cours d'eau – souvent caractérisés par l'hydromorphie), la double signature de ces sources pour les sédiments du lac apparaît cohérente. Nous avons déjà observé sur les terres rares et sur la pyrolyse RE que les sédiments récoltés dans les rivières présentaient une signature proche de celle des Leptosols. Ce fait s'explique en partie par la position des pièges qui ont pu se trouver pour une part en amont de zones de sapement de berges et donc avoir une signature décalée. En revanche, l'absence absolue de la bande D reste surprenante et n'est pas vraiment expliquée.

3.1.2.4. Bilan sur le couplage multi-signatures

Le croisement de trois signatures à signification pédologique pour préciser la dynamique sédimentaire et l'origine de sédiments exportés d'un petit bassin versant de montagne s'est avéré efficace. En dépit de petites variations de détail, les trois méthodes apparaissent cohérentes et complémentaires. Ce qui restait par exemple douteux sur la base de l'altération (horizons profonds d'altération ou horizons de surface de sols peu altérés) trouve une réponse en utilisant une pédosignature organique.

Au bilan sur le bassin versant d'Anterne nous observons donc des années :

- pour lesquelles l'essentiel des sédiments circulant dans le système BV-lac provient de sols écorchés ou à nus, très peu épais sur pentes fortes (année avec absence de très gros événements hydrologiques). Il s'agit d'un bruit de fond sédimentaire toujours présent
- pour lesquelles au cours de très gros événements hydrologiques, des sols plus évolués sont mobilisés notamment au travers de mouvements de masses et de sapements de berges.

Cette dichotomie actuelle des sources mobilisées en fonction des conditions du milieu sera évidemment à prendre en compte quand il s'agira d'interpréter les signatures pédologiques dans les sédiments déposés depuis 10000 dans le lac (chapitre 4).

Méthodologiquement, notre approche s'est avérée pour l'instant très clairement qualitative. Nous n'avons pas encore franchi ici le cap d'un passage à une phase quantitative en constituant par exemple des modèles de mélange. En effet nos approches se prêtent très mal à la constitution de tels modèles qui n'ont de sens que basés sur des concentrations d'éléments stables.

En revanche, nos approches sont beaucoup plus déterministes que celle qui sont couramment employées avec le même objectif de reconnaissance des sources. Nos signatures ont clairement un sens pédologique (altération, évolution des MO, évolution des humiques...) et c'est d'abord ce sens pédologique que nous recherchons. Il reste que nous sommes conscients que le succès de ce couplage géochimie organique et minérale comme signature de sols est sans doute en partie lié à la relative simplicité de la dynamique sédimentaire de ce BV subalpin. Il est probable que, dans un BV plus complexe avec des activités humaines plus fortes sur les sols, l'approche serait moins efficace.

3.2. Traçage de l'origine des matières organiques dissoutes dans les BV par résonnance paramagnétique électronique

Les travaux ici présentés ont été publiés ou sont en voie de publication dans

Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Lombard C., Protière M., Blondel T., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguet-Covex C. EPR barcodes for tracing Natural Organic Matter at broad space and time ranges. **Soumis à Analytical Chemistry.**

Compte tenu des difficultés pour établir le caractère discriminant, stable et conservatoire des signatures spectroscopiques et de fluorescences sur les matières organiques dissoutes issues des sols (cf chapitre 2), seule la technique de RPE semble pouvoir répondre aux attentes exprimées en terme de pédosignatures.

Encadré méthodologique IV:

Préparation des échantillons avant passage en RPE

La RPE n'étant pas adapté au passage d'échantillons en phase aqueuse, il convenait de ramener la MOD en un résidu solide. Ce résidu peut être obtenu soit par lyophilisation, soit par évaporation totale à température ambiante, afin d'altérer le moins possible les radicaux organiques. Nous avons donc réalisé des tests afin de choisir la meilleure technique altérant le moins les signaux RPE.

Nos résultats mettent clairement en évidence que les concentrations radicalaires des échantillons lyophilisés deviennent très faibles. Le spectre RPE devient pratiquement non interprétable

Ce résultat est en cohérence avec Spencer *et al.* (2007) qui ont montré que la congélation/décongélation des échantillons de MOD entraîne une modification du signal de fluorescence, causée par un changement de la structure des fluorophores. Cette extinction du signal RPE pourrait donc être expliquée par une modification de la structure des espèces paramagnétiques.

Nous avons donc choisi de travailler sur les résidus d'évaporation à 35 °C, obtenus à partir de 10 L d'eau.

En utilisant des sols du plateau des Coulmes, nous avons comparé (Tableau 8) les spectres RPE des sols et des MO dissoutes issues de ces sols extraites au laboratoire par agitation orbitale (rapport sol : solution 1:10 ; orbital agitation à 300 rpm pendant 4 heures puis filtration à 0.2 μ m).

Tableau 8. Espèces semi-quinoniques repérées par RPE dans les sols et extraits aqueux du plateau des Coulmes

Global fingerprint of the main NOMs detected in CHORANCHE						
Soils and their EPR fingerprints	Line	g-factor	Linewidth ΔH (G)	Lineshape (%) lorentzian	Relative intensity (%)	Quantification of EPR fingerprints: 'bar codes'
Grassland cambisol	ψ	2.0030	4.5	100	93	
	ϕ	2.0049	2.9	100	7	
Extract from grassland cambisol	ψ	2.0030	4.5	100	39	
	ϕ	2.0049	2.9	100	61	
Forest cambisol	ϕ	2.0048	1.8	100	7	
	Σ	2.0033	5	100	93	
Extract from forest soil	ϕ	2.0048	1.8	100	25	
	Σ	2.0033	5	100	75	

Exprimé en termes de présence/absence, le résultat est très positif et montre la caractère extractible à l'eau des principales espèces radicalaires organiques. Les mêmes bandes sont en effet systématiquement présentes à la fois dans les sols et dans les eaux. On remarque cependant des variations notables en terme d'intensité relative des espèces présentes.

En utilisant le dispositif de terrain du Mercube, nous avons cherché à vérifier le caractère extractible du signal RPE des sols aux eaux puis le caractère conservatoire et lisible de cette signature dans des mélanges (tableau 9). Il s'avère que les eaux (soit des eaux récoltées dans des piézomètres pour les zones humides ; soit des eaux du réseau hydrographique de surface) présentent toujours des espèces caractéristiques des sols dont elles sont issues. Il faut toutefois remarquer qu'apparaissent des espèces inconnues notamment dans les eaux de surface de deuxième ou troisième ordre.

Tableau 9. Espèces semi-quinoniques repérées par RPE dans les sols et les eaux piézométriques et les eaux superficielles du BV du Mercube

	Horizon	Line	g-factor	Linewidth ΔH (G)	Lineshape (%) lorentzian	Relative Intensity (%)
Forest sub-watersed	Soil	O				
		α	2.0048	5.9	100	100
	Bg	A				
		α	2.0048	5.9	100	82
		β	2.0053	2.8	100	5
		γ	2.0042	3.1	100	13
Water	Piezometer	P10				
		α	2.0048	5.9	100	52
	River	M4				
		π	2.0036	5.1	100	48
		α	2.0048	5.9	100	48
		β	2.0053	2.8	100	7.5
Agricultural sub-watersed	Soil	Ap				
		π	2.0036	5.1	100	44.5
	Bw	ϵ	2.0036	6.4	100	98
		ϕ	2.0032	3.1	100	1.7
		η	2.0029	0.8	100	0.3
		λ	2.0043	2.5	100	57.9
Water	Water					
		ϵ	2.0036	6.4	100	34.5
		ϕ	2.0032	3.1	100	1.5
		η	2.0029	0.8	100	6.1
		λ	2.0043	2.5	100	98
		ϕ	2.0032	3.1	100	2
Outlet (Lake leman)		α	2.0048	5.9	100	7.1
		β	2.0053	2.8	100	44.1
		ϕ	2.0032	3.1	100	19
		π	2.0036	5.1	100	29.8

Les résultats ici présentés sont encore tout à fait partiels. Il est évident qu'ils ne prennent pas en compte les variabilités temporelles extrêmement importantes dans ce type de phénomène. De même, le nombre d'échantillons traités ne permet pas une approche statistique robuste des résultats. Cependant, le potentiel de cette méthode pour tracer l'origine des MOD apparaît évident.

3.3. Bilan sur l'utilisation d'empreintes pédologiques pour repérer les Zones Sources Contributives

A l'issue du chapitre 2, nous avons sélectionné un certain nombre de pédosignatures ou pédotraceurs susceptibles d'être utilisés à l'échelle bassin versant (cf figure 36). Ces pédosignatures (DRIFTS, pyrolyse RE, TR) et ce pédotraceur (RPE) ont donc été utilisés sur des bassins versants et ce dans différents contextes.

La figure 46 suivante se propose de reprendre pour chaque empreinte, les informations obtenues sur l'aspect stabilité dans le réseau et lisibilité de l'empreinte. Il est clair que dans les contextes étudiés (bassin versant de montagne, application à des événements hydrologiques intenses et rapides, sources considérées dans chaque situation relativement réduite et typée) nos approches se sont révélées très efficaces. Nous avons été en mesure de bien repérer les sources dominantes de matières en suspension et de façon plus limitée de matières organiques.


Echelle du bassin versant		Stabilité dans le réseau	Lisibilité
	Pédosignatures de modalité et de degré de transformation des MO - Pyrolyse RE	Moyenne attention aux productions autochtones Consommation dans les écoulements lents	Deviens délicate en cas de mélange
	Pédosignatures de modalité et de degré d'altération - Terres rares	Bonne dans l'environnement testé (mais mérite de plus larges investigations)	Deviens délicate en cas de mélange Problème : - tris granulométriques - Normalisation
	Pédotraceur - RPE	Bonne	Deviens délicate en cas de mélange
	Pédosignature globale - DRIFTS	Bonne dans les environnements testés mais attention à l'impact des MO soluble	Bonne Facilité par la possibilité de modèle quantitatif

Figure 46. Bilan sur stabilité et lisibilité des empreintes dans le réseau hydrographique

Au bilan nous disposons donc :

- d'une combinaison de deux méthodes géochimiques (TR et pyrolyse RE) à très fort sens pédologique et qui se révèlent (dans les contextes étudiés) très efficaces pour coupler les dynamiques de pédogenèses (exprimées par les deux processus de base de l'évolution des sols : altération et incorporation de MO) et les flux érosifs. Dans notre esprit, c'est bien l'association de ces deux méthodes qui présente un fort potentiel pour le traçage pédologique dans les BV.

- d'une méthode spectroscopique permettant de réaliser des approches quantitatives des origines de sédiments. Cette méthode a été appliquée avec succès dans des contextes et avec des objectifs très différents. Il s'agit véritablement ici d'une pédosignature. On ne cherche pas la signification de chaque bande, de chaque pic, mais le spectre est pris dans son entier sans chercher un sens en terme de processus.
- d'un pédotraceur (la RPE) utilisé tant pour compléter les informations sur l'origine des sédiments que pour des flux de MO dissoutes.

Nous avons cependant repéré au cours de cette étude des points faibles ou des difficultés qui rendent l'application de ces approches à des bassins versants plus complexes que ceux des milieux de montagne encore quelque peu problématiques.

L'utilisation de pédosignatures à l'échelle bassin versant est basée sur la comparaison entre empreinte dans les sols et empreinte dans les produits exportés. Pour les empreintes portées par la phase minérale (TR, DRIFTS pro parte), une difficulté majeure non réglée réside dans les évidents tris granulométriques qui s'opèrent entre sols et MES. Nous avons réduit ce problème en écartant systématiquement les sables de nos empreintes. En réduisant nos raisonnements à la fraction < à 50 µm nous avons au moins limité l'effet de dilution des signatures par les sables. Cependant, une très large part de nos signatures repose sur la fraction fine (notamment argileuse). Or l'existence même de transferts conduit à une évolution du poids de cette fraction par rapport aux limons entre sols et MES ; Il y a là un biais mal réglé (d'ailleurs également mal réglé dans les autres approches du même type - cf Walling et Collins, 2005).

Une autre difficulté provient de la nécessité de normaliser à des référents. A l'échelle des sols, le repérage et l'échantillonnage de matériaux parentaux est déjà parfois délicat (par exemple dans les situations d'altérations sur moraines). Dans un BV complexe multilithologique, la constitution d'une référence unique est impossible. Or nous avons vu que c'est l'écart entre géochimie des horizons pédologiques et roches mères qui est informatif.

Par ailleurs nous avons constaté que la prise en compte des phases organiques, si elle enrichit considérablement nos informations, complique le fonctionnement du système. Le fait qu'il s'agisse d'une fraction réactive avec des productions, des consommations, des adsorptions, des désorptions au cours du transfert dans les BV ne constitue pas une surprise. Pour les événements de crues, rapides, ces phénomènes sont en grande partie négligeables par rapport aux différences de nature des MO pédologiques. En revanche on a constaté que dès que l'on prend en compte des bassins pollués (cas de Undameo pour la DRIFT), des périodes longues et des contextes de production autochtone de carbone (cas des sédiments du lac d'Anterne en 2009 pour la pyrolyse RE), la signature organique devient à attribuer à un environnement pédologique.

L'ensemble de ces remarques met bien en évidence le fait que notre approche est très loin de pouvoir être appliquée sans discernements et sans études détaillées des contextes de son application. Il demeure que dans nos environnements, les succès enregistrés nous autorisent à passer à l'étape suivante : l'utilisation de ces empreintes pédologiques dans des archives en vue de la reconstitution de l'histoire des sols.

Chapitre 4.

Empreintes des sols dans les bassins versants : conservation et reconnaissance des pédosignatures dans les archives naturelles

4.1. Introduction

Si l'on se réfère au dictionnaire (*Le petit Robert*, édition 1987), le terme d'archives est défini comme la simple collection de pièces et documents anciens concernant le passé (d'un individu, d'une région, d'une nation). Depuis une vingtaine d'années le terme d'archives naturelles est souvent utilisé pour désigner des systèmes naturels (au simple sens de non dépendant d'activités humaines) dans lesquels des produits susceptibles de contenir des informations sur le passé sont accumulés.

Comme pour une archive écrite, une série de questions fondamentales doit être posée avant même de chercher à interpréter le contenu de l'archive.

- la question de la datation absolue ou relative du document (ou pour ce qui nous concerne de l'échantillon). Une archive doit être datable. Pour ce qui concerne les milieux naturels, ce point est fondamental. Il ne fait pas de doute que les sols accumulent des produits générés dans le passé et susceptibles de contenir des informations paléoenvironnementales. Or dans la plupart des cas (à l'exception des paléosols), les sols ne sont pas datables. Les sols ne sont pas au sens strict des archives naturelles.
- la question de la source du document. Comme pour les archives écrites, on ne saurait interpréter une archive naturelle sans connaître les conditions qui ont permis sa création et sa conservation.
- La question de la lisibilité. Il existe des archives muettes que l'on est incapable de déchiffrer car, par exemple, la langue de rédaction n'est plus parlée. Par analogie dans une archive naturelle, il convient que les indicateurs soient lisibles.
- La question de la crédibilité du rédacteur. Une archive écrite est naturellement critiquée. Les faits rapportés ne sont pas pris directement mais la nature du document et de son rédacteur sont évidemment pris en compte. L'archive n'est pas un fait mais c'est un document déformé, biaisé, du passé qui dépend notamment fortement de son rédacteur. Dans les archives naturelles, il existe des déformations, des biais liés à la nature de l'archive et qui doivent être pris eux aussi en compte.
- La question du proxy. Comme un historien qui cherchera dans les dates de vendanges des informations climatiques, le chercheur travaillant sur les archives naturelles y recherche souvent des informations qui vont bien au-delà de ce qui est contenu dans l'archive par le jeu d'une succession (explicite, parfois implicite, et parfois même ignorée) de relations entre le paramètre réellement recherché (par exemple température estivale) et le paramètre réellement mesuré (par exemple O18 dans les ostracodes).

Ces quelques généralités sur les archives sont absolument à prendre en compte dans notre tentative d'utilisation d'archives naturelles pour la reconstitution des couvertures pédologiques. Elles permettent de repérer les points clefs de notre approche :

- il convient de trouver des archives datables « collectionnant » des informations sur le passé des sols. Nous avons vu que cette définition conduit à éliminer (en première approximation) les sols eux-mêmes comme archive, comme elle élimine les zones d'accumulations temporaires et discontinues de

sédiments. A l'autre bout du spectre, les systèmes déconnectés de la couverture pédologique comme les tourbières ombrotrophes (idéal pour l'accumulation de pollens par exemple) ne pourront être utilisés. Dans le milieu karstique, les difficultés de datation des planchers stalagmitiques conduiront également à les rejeter comme archives naturelles potentielles. Fondamentalement, dans le milieu terrestre nous avons sélectionné trois types d'archives naturelles susceptibles de vérifier les conditions ci-dessus (i.e. datables et accumulant des produits en provenance de la couverture pédologique) : les sédiments lacustres des lacs terrigènes, les spéléothems, les sols enterrés.

- la question de l'archivage des empreintes pédologiques dans ces systèmes est évidemment la clef. Il s'agit de savoir si les empreintes pédologiques sont piégées sans modification au cours de la phase d'archivage (i.e. au moment de leurs précipitations puis dans le temps) ?

Cette question est en fait dépendante des interactions qui vont s'établir entre les supports des empreintes pédologiques et les matrices d'enregistrement (calcite dans le cas des speleothems, phase minérale bioprécipitée ou bioinduite par exemple dans les sédiments de lacs). Ces interactions peuvent soit détruire, soit masquer, soit au contraire révéler les empreintes pédologiques.

Enfin, dans le temps, les produits accumulés vont subir des processus (par exemple diagenèse précoce des matières organiques) qui sont susceptibles de transformer, détruire ou biaiser la lecture des empreintes pédologiques.

Conscients de ces risques, de ces limites mais convaincus de l'intérêt de ces tentatives, nous avons mené une série de recherches sur des situations tests, afin de tenter de répondre fondamentalement à la question suivante : peut-on reconstruire l'histoire des sols en utilisant des pédosignatures dans des archives naturelles ?

4.2. Pédosignatures et sédiments lacustres

Les travaux ici présentés ont été publiés ou sont en voie de publication dans :

Giguet-Covex C., Arnaud F., **Poulenard J.**, Disnar JR, Delhon C., Francus P., David F., Mourier B., Enters D., Rey PJ., Delannoy J.J., **2011** Changes of erosion patterns during the Holocene in a currently treeless subalpine catchment inferred from lake sediment geochemistry (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). **The Holocene**. *Sous Presse*

Mourier B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Williamson D. **2010**. Soil evolution and subalpine ecosystem changes in the French Alps inferred from geochemical analysis of lacustrine sediments. **Journal of Paleolimnology**. 44 (2) 571-587

Mourier B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Chauvel, C. Faivre P., **2008** Distinguishing subalpine soil types using extractable Al and Fe fractions and REE geochemistry. **Geoderma**. 145 107-120

Giguet-Covex C., Arnaud F., Enters D., **Poulenard J.**, Millet L., Francus P., David F., Rey PJ, Wihlem B., Delannoy J.J., Frequency and intensity of high altitude floods over the last 3.5 ka in French Alps (Lake Anterne). Reoumis à **Quaternary Research après révisions**.

Ils ont été également abondamment présentés lors de congrès internationaux et nationaux :

Giguet-Covex C., Arnaud F., Enters D., **Poulenard J.**, Disnar JR, David F., Delhon C., Delannoy JJ, **2009** . Holocene Paleoenvironmental reconstruction from laminated sediments of the high-alpine lake Anterne (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

Mourier B., **Poulenard J.**, Blarquez O., Williamson D., Carcaillet C., **2009** Does sediment geochemistry (based on selective extractions of Al and Fe and REE) provide a record of soil evolution? European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

Mourier B., **Poulenard J.**, Faivre P., Carcaillet C., **2008**. Soil history reconstructed by sediment analyses in the French Alps. Eurosoil Congress Vienna Aout 2009 p164 (Oral communication)

Giguet-Covex C., Arnaud F. **Poulenard J.**, Druart J.C., Reyss J.L., Enters D **2007** High resolution fingerprinting of eutrophication in a large-hard water lake (Lake Bourget, NW French Alps). 2007 European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2008. Geophysical research abstracts

Mourier, B., **Poulenard J.**, Genries A., Carcaillet C., Faivre P., Williamson D., 2006. Holocene Soil and Landscape Dynamics Reconstructed by Sediment Analysis in the French Alps. 18th World Congress of Soil Science July 9-15, 2006 - Philadelphia, Pennsylvania, USA

Mourier, B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Faivre P., **2006**. Alpine soil evolution during the Holocene reconstructed by sediment record : evidence of long-term processes and effect of disturbances. Workshop on modelling of pedogenesis. 2/4 october 2006 - Orléans – France.

4.2.1. Travaux préalables

On doit vraisemblablement à Henri Erhart l'idée fondamentale de coupler les phases de pédogenèses continentales et la sédimentation marine et lacustre. Sa théorie de la bio-rhexistasie (notamment exposée en 1956 dans « la genèse des sols en tant que phénomène géologique ») cherche profondément à mettre en évidence les liens entre l'évolution des sols sur les continents et la formation des sédiments en milieu lacustre ou marin (Erhart, 1956). En période de *biostasie*, les sols sont couverts de végétation. Ils s'appauvrissent lentement par la dissolution chimique de leurs constituants ou la soustraction spécifique de leurs particules fines. En conséquence, des boues calcaires ou des argiles arrivent dans les eaux profondes. En période de rhexistasie au contraire, les sols sont érodés jusqu'à leur base car la végétation disparaît (incendie, changement climatique, bouleversement tectonique...). Alors la sédimentation devient grossière. Il ne fait pas de doute pour nous, qu'exprimé en d'autres mots, il y a la possibilité de trouver dans les sédiments lacustres, les indices (pédosignatures) d'état des sols. Si l'ambition d'Erhart est continentale et s'applique d'une part sur un couplage continent/océan et d'autre part sur des pas de temps allant du million d'années et la centaine de milliers d'années, tel n'est pas notre cadre. Nous cherchons ici dans des petits systèmes (petits BV de montagne) et sur un pas de temps relativement court (au maximum les 10000 dernières années) des pédosignatures dans les sédiments de lacs. Il n'en reste pas moins que nous reprenons ici le concept fondamental d'enregistrement de l'état des sols dans les sédiments.

Cette idée, si elle n'est pas nouvelle, n'a été que rarement posée explicitement. Hormis dans les travaux de Ewing (Ewing, 2002; Ewing et E.A. Nater, 2002) et Willis (Willis et al., 1997), les informations de nature paléopédologique issues d'étude de sédiments de lacs sont toujours en effet un sous-produit de recherche d'informations sur le climat ou la végétation (Engstrom et Hansen, 1985; Pennington, 1986; Ford, 1990; Hu et al., 1993; Hu et al., 1995). Il n'en reste pas moins qu'en utilisant cette approche (essentiellement basée sur la géochimie minérale, des auteurs ont pu mettre en évidence des processus d'acidification des sols (Mackereth, 1966; M.S. Ford, 1990), de changement des conditions redox dans la couverture pédologique (Mackereth, 1966 ; Engstrom et Wright Jr, 1984), de mise en place de sol et d'évolution des exportations de nutriments (Slaymaker et al., 2003 ; Fillipeli et al., 2006).

4.2.2. Séquences sédimentaires étudiées

Nos travaux nous ont amenés à étudier principalement trois séquences sédimentaires issues de lacs ou dépressions lacustro-tourbeuses de l'étage sub-alpin des Alpes du Nord. Ce positionnement est lié d'une part à la très bonne connaissance paléobotanique et paléoclimatique de cet

environnement. En effet, toute une série de travaux de palynologie et/ou de pedoanthracologie (David, 1993; David, 1997; David et al., 2001; Ortu et al., 2003; Ali et al., 2003; Blarquez et al., 2010; Carcaillet et Brun, 2000; Genries et al., 2009 ; Ortu et al., 2010) permettent de dresser une histoire détaillée de la dynamique des couverts végétaux de cet étage. Il résulte de ces travaux que l'évolution de la végétation a été ici particulièrement active avec i) des oscillations de la « treeline » sous l'effet de modifications climatiques et d'activités anthropiques (et vraisemblablement de la combinaison des deux) ii) des phases de crise (feux, changement drastique de la végétation). D'autre part des travaux récents (notamment des sédimentologues lacustres) ont permis d'établir les bases d'une reconstitution paléoclimatique (paléohydrologie, paléotempérature) (Arnaud et al., 2002; Arnaud et al., 2004; Arnaud et al., 2005; Millet et al., 2009; Guyard et al., 2007). Enfin les connaissances sur les activités humaines à l'étage subalpin dans les Alpes du Nord au cours des derniers millénaires a beaucoup progressé récemment (Rey, 2009; Marguet et al., 2009; Rey et al., 2010; Thiebault et Bintz, 1997). Par ailleurs, l'altitude de cet étage devrait permettre, pour les séquences les plus longues, des enregistrements de la phase des pédogenèses initiales après la déglaciation post-wurmienne (OIS2). Enfin, nous avons toujours choisi d'étudier des systèmes relativement modestes, sans glacier actuel afin de nous placer dans les conditions les plus favorables possibles à un enregistrement des sols dans les sédiments.

Le tableau suivant qui présente les principales caractéristiques des séquences étudiées, témoigne cependant de notre volonté de tester notre approche à la fois dans des systèmes lacustres terrigènes (Anterne) mais aussi dans des systèmes lacustro-tourbeux (Thyl et Loup). De la même manière, nous avons souhaité utiliser cette méthode tant en contexte de roches sédimentaires que sur des roches cristallines.

Tableau 10. Caractéristiques des séquences sédimentaires étudiées

		Anterne	Loup	Thyl
Lac	Localisation	45°59'28.43"N 6°47'54.41"E	45°11'15"N; 6°32'16"E	45°14'26"N; 6°29'58"E
	Altitude	2061	2032	2038
	Profondeur max de la tranche d'eau	1300 cm	150 cm	50 cm
	Superficie	11 ha	0.26 ha	0.13 ha
	Diamètre maximum	600 m	60 m	47 m
	Type	Lac terrigène	Lac ceinturé par végét. hygrophile	Mare lacustro-tourbeuse
Bassin Versant	Superficie	255 ha	40 / 210 ha	3 ha
	Altitude maximum	2470	2520	2150
	Lithologie dominante	Marnes Marno-calcaire	Schiste houiller	Schiste houiller
	Végétation dominante	Prairie sub-alpine (<i>Descampchia flexuosa</i> , <i>sesleria coerulea</i> , <i>gentiana purpurea</i>)	Forêt sub-alpine (<i>Pinus cembra</i> , <i>Larix decidua</i> <i>Rhododendro ferruginum</i>)	Prairie sub-alpine (<i>Festuca Rubra</i> , <i>Carex sempervirens</i>)
	Sol dominant	Leptosols Calcisols	Podzols	Alocrisols
Séquence sédimentaire	Profondeur	20 m	3 m	4 m
	Stratigraphie générale	Minéral laminé avec dépôt instantané (crues intenses)	2m Gytja 1 m minéral laminé bleuté	170 cm Tourbe 230 cm Gytja
	Période couverte	10500-0 cal BP (David, 2010)	14500-1000 cal BP (Blarquez et al., 2010)	8500-4200 cal BP (David et Barbero, 2001)
Cadastre paléobotanique				
Programme		PYGMALION	CONSECOL	CONSECOL
Support de l'étude		Resp : F. Arnaud	Resp : C. Carcaillet	Resp : C. Carcaillet

4.2.3. Principaux résultats

4.2.3.1. Séquence sédimentaire du lac d'Anterne – Thèse de C. Giguët-Covex

Dans le contexte des pédogénèses rencontrées sur le bassin versant du lac d'Anterne (cf chapitres 2 et 3), ce sont principalement des pédosignatures traduisant l'état de décarbonatation et d'altération des sols (distribution des terres rares et teneur en Ca) et l'état de transformation des matières organiques (HI de la pyrolyse RE) qui s'avèrent pertinentes pour décrire l'évolution des sols.

La figure 47 présente quelques unes de ces pédosignatures sur la séquence étudiée.

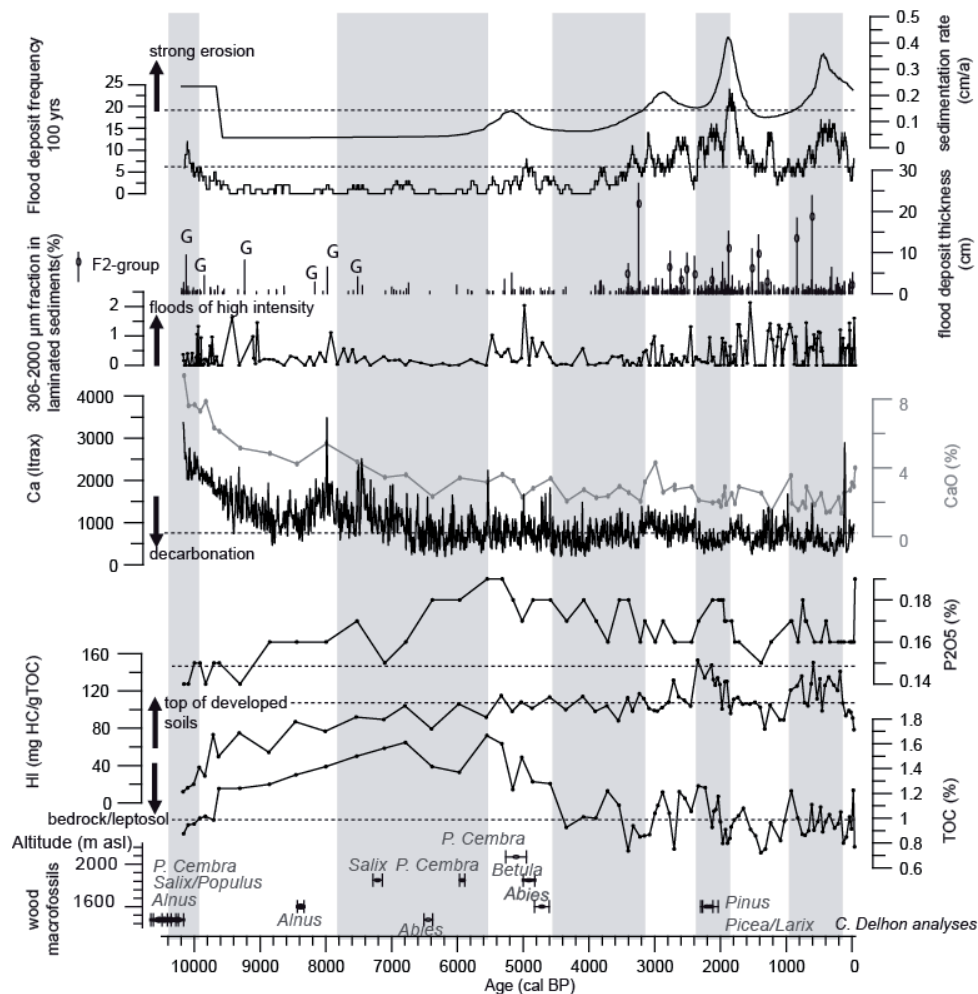


Figure 47. Synthèse sur l'évolution de divers proxys environnementaux (dont des pédosignatures) sur la séquence sédimentaire du lac d'Anterne – période 10000-0 Cal BP (d'après Giguët-Covex et al., 2011)

La première période (+/-10000 à +/- 8000 ans cal B.P.) est marquée par une progressive diminution de la teneur en carbonates des sédiments. Ce fait est interprété comme le fruit d'une décarbonatation généralisée des sols du bassin versant qui débutent leur altération après la déglaciation. Dans le même temps (données non présentées) les teneurs en TR (normalisée soit à la roche mère dominante -terre noire- soit au PAAS) augmentent considérablement. On assiste bien à un enrichissement relatif en TR par décarbonatation. Pendant la même période et plus encore pendant la période qui la suit (de 8000 à 5500 ans cal BP), notre pédosignature d'état de la matière organique (HI de la pyrolyse RE) met en évidence une évolution du degré de transformation et d'incorporation des matières organiques. On passe ainsi de valeurs de HI de l'ordre de grandeur de ce qui est observé dans les roches sédimentaires du bassin (MO fossile) à un HI de l'ordre de grandeur des horizons de surface (encore relativement peu évolués) des Leptosols. On assiste donc ici à la mise en place des sols dans une phase de pédogénèse initiale : altération par décarbonatation, incorporation et

transformation modérée de matières organiques dans des sols leptiques. Les données palynologiques et l'étude des charbons de bois révèlent que cette phase est associée au développement d'un couvert forestier, lâche dans un premier temps et dominés par des Saules et des Aulnes, puis progressivement plus dense et avec des gymnospermes (Pin Cembro, Sapin). Sur les zones du bassin versant sur roche non-carbonatée, cette phase d'optimum climatique holocène semble avoir permis sous un couvert de pins le développement de véritables sols podzoliques. On observe en effet très finement une réduction de la teneur en base et une augmentation des teneurs en silice (non biogène) pour la fin de cette période dans les sédiments. Compte tenu du caractère sédimentaire de l'essentiel du bassin, cette empreinte dans les sédiments ne peut être que modeste. Une autre démonstration de l'occurrence de sols podzoliques sur ce bassin provient du repérage, initialement par Pierre-Jérôme Rey et son équipe, de sols enterrés présentant un faciès de Podzol (Figure 48). Ces paléosols ne sont pas encore datés mais ils témoignent d'un passé podzolique et forestier de ces versants aujourd'hui asylvatique.



Figure 48. Podzols enterrés à proximité du BV du lac d'Anterne

Cette phase progressive de pédogenèse semble s'interrompre entre 5500 et 4500 cal BP avec l'apparition d'une première crise érosive (augmentation des taux de sédimentation et de la fréquence des crues). Sur nos pédosignatures, ce premier changement ne semble avoir que peu d'effet, si ce n'est que la croissance régulière du HI cesse avec des valeurs qui se stabilisent donc autour de celles observées aujourd'hui dans les Leptosols. On constate cependant que les teneurs en carbone organique total et en phosphore total des sédiments connaissent à ce moment une décroissance pouvant témoigner de changements dans les modes de transfert et dans les sources mises en jeu sur le bassin.

Une observation plus détaillée de la période récente (depuis 3500 ans Cal BP) où notre pédosignature d'état de la matière organique est comparée aux régimes d'exportation (fréquence des crues) aux données climatiques plus globales (température d'été dendrochronologiques et retrait/avancé glaciaire), permet de préciser l'évolution du fonctionnement de la couverture pédologique sur cette période (Figure 49).

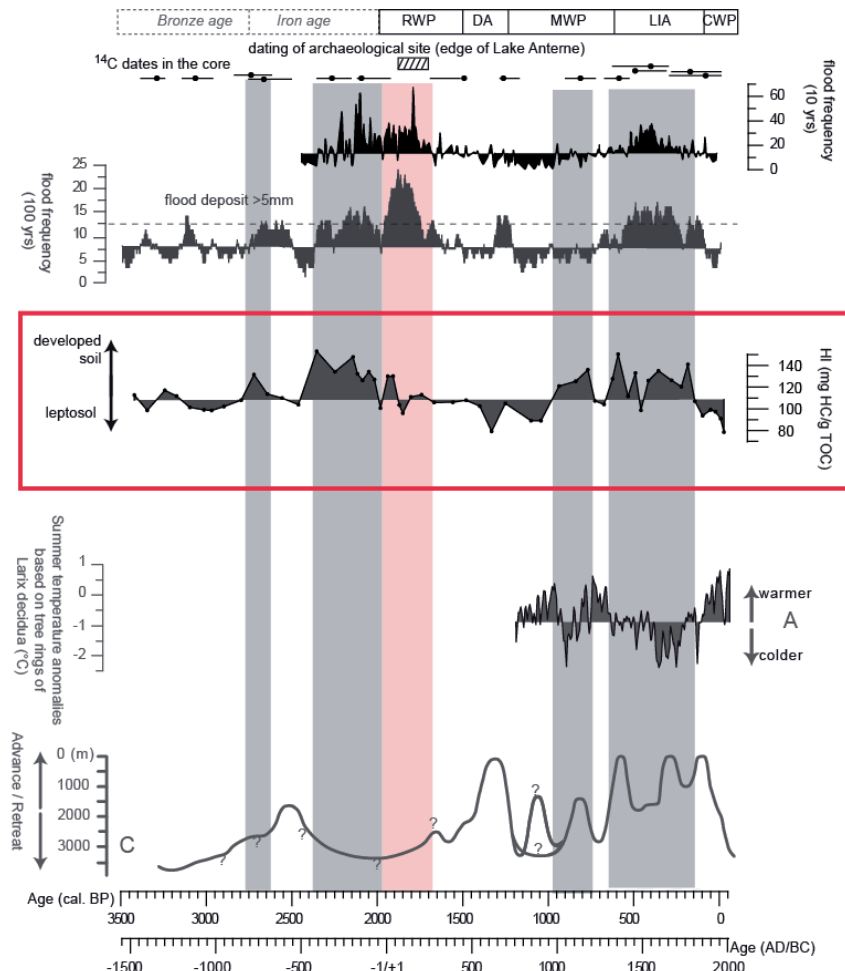


Figure 49. Synthèse sur l'évolution de divers proxys environnementaux (dont des pédosignatures) sur la séquence sédimentaire du lac d'Anterne – période 3500-0 Cal BP (d'après Giguët-Covex et al., en révision)

Globalement, les périodes de déstabilisation avec des crues intenses fréquentes (fin de l'âge du fer et période romaine ; petit âge glaciaire) correspondent à la mobilisation de sols présentant un HI relativement élevé (> 100-120). A l'inverse lors des périodes plus calmes en terme de crues intenses on constate la mobilisation de sols présentant un HI plus faible (< 100).

Si on considère les 1250 dernières années, le premier type (avec mobilisation de sols plus évolués) correspond à des périodes plutôt froides (avancée glaciaire, température estivale présentant des anomalies négatives) alors que le second (mobilisation de sols peu évolués à HI faible) est systématiquement en relation avec des périodes chaudes.

Tous ce passe donc comme si lors des périodes froides, des événements intenses mobilisaient sur le bassin des sols relativement évolués à l'instar de ce qui a été mobilisé pendant l'année 2007 (cf chapitre 3) soit donc vraisemblablement par des mouvements de masse (glissements de terrain – sapements de berges..). En période plus chaude, les sédiments mobilisés ne semblent provenir que des espaces avec des sols peu évolués (c'est-à-dire les espaces sur pente forte dans lesquels l'érosion est localement supérieure à l'altération) comme ce que nous avons constaté en 2009 – année hydrologique sans événement intense. On peut imaginer que, quand ces périodes calmes se prolongent, elles permettent le développement des sols dans les espaces plus protégés.

De nouveau les observations de paléosols découverts par Pierre Jérôme Rey lors des campagnes de repérage archéologiques confirment quelque peu le modèle dérivé de l'étude des sédiments de lacs. Nous observons en effet dans de très nombreuses dépressions, petits replats ou ensellures du bassin (soit dans des zones où des pédo-sédiments ont pu être accumulés et conservés) des successions de paléosols (souvent tourbeux dans ces contextes topographiques) recouverts lors d'épisodes érosifs majeurs et/ou de glissements de terrain. Les premières datations obtenues sur ces paléosols montrent

une grande dispersion (entre 6400 cal BP et 4000 cal BP) et donc une forte récurrence de ce type d'événement. Il est pour lors impossible d'utiliser ces paléosols pour donner un cadre chronologique à ces événements. Il n'empêche que leur occurrence démontre le fonctionnement en succession de phases précédemment évoqués.

La période de la fin de l'âge du fer (vers 2300 cal BP) et du début de la période romaine (Roman Warm Period) échappe à cette relation entre phase de péjoration climatique, type de dynamique érosive et pédogenèse. En effet on assiste à une forte déstabilisation des sols avec des crues intenses fréquentes dans une période globalement chaude et stable climatiquement. Concernant les sols, on observe dans un premier temps la mobilisation de sols relativement évolués puis peu à peu et alors que le paroxysme érosif est atteint, la mobilisation de sols de moins en moins évolués. Tout se passe comme si le stock de sols évolués mobilisable était vidé lors de la première phase et que l'épisode érosif se poursuivant, on n'ait plus à mobiliser que des sols peu évolués.

Cette période correspond sans nul doute à une phase majeure d'anthropisation du bassin versant avec vraisemblablement le développement d'activités pastorales relativement intenses et peut-être, en fin de période, le développement d'activités minières (et leurs conséquences sur la forêt). Les opérations de recherche archéologique menées dans le cadre du programme Pygmalion par Pierre Jérôme Rey sur cet environnement atteste d'une occupation pastorale à l'âge du bronze et au cours de l'antiquité (PJ Rey a par exemple mis en évidence l'existence de complexe d'enclos de l'âge du Bronze, de structures habitées sur le bord du lac d'époque romaine et médiévale). On assisterait donc à une phase de déséquilibre de la couverture pédologique avec de nouveaux usages du bassin produisant des flux érosifs élevés alors que les conditions climatiques ne sont pas en phase de péjoration.

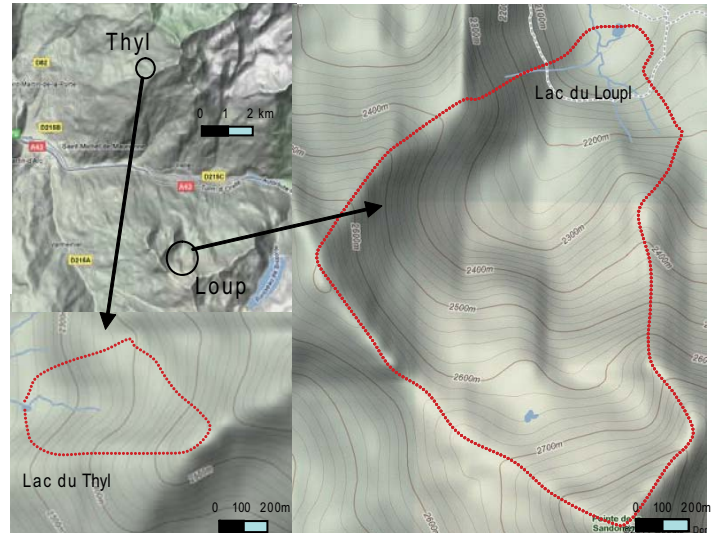
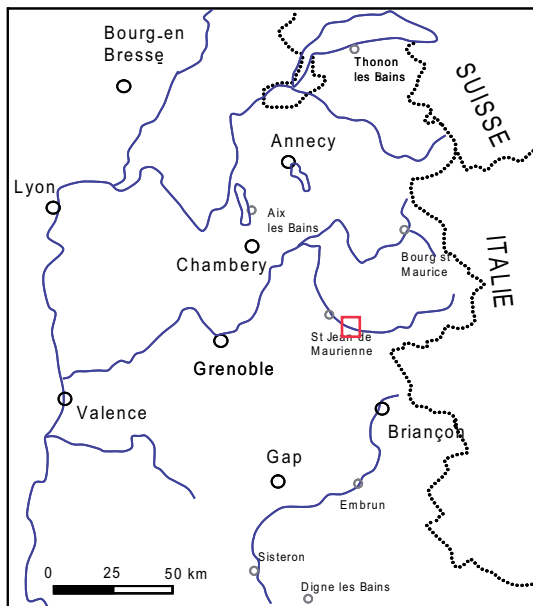
4.2.3.2. Séquence sédimentaire du lac du Thyl – Thèse de B. Mourier

Sur la séquence du lac du Thyl en Maurienne et donc dans un contexte de roches silicatées, les pédosignatures les plus pertinentes seront d'une autre nature. Nous nous intéresserons en particulier ici i) aux états d'altération révélés par la distribution des terres rares et ii) à l'expression des pédogenèses de type podzolique en suivant l'évolution des formes d'aluminium et de fer amorphes révélateur de ce type de pédogenèse (Aran et al., 2001; Legros, 2007)). Ces pédosignatures ont été comparées avec des données issues d'analyses de macrorestes et avec l'influx de charbons (collaboration avec C. Carcaillet dans le cadre de l'encadrement commun de la thèse de B. Mourier) (Figure 50).

Planche hors-texte

Bassin versant des lacs du Thyl et du Loup

LOCALISATION



Bassin versant du Thyl



Bassin versant du Loup



PAYSAGE

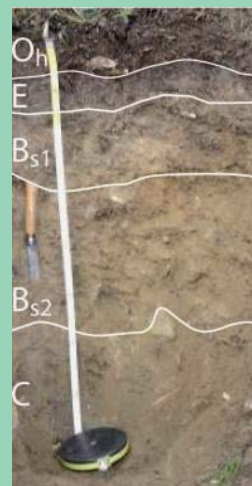
ORGANISATION DES SOLS

Bassin versant du Thyl



Cambisols (dystric) (WRB, 2006)
Sols bruns acides - Sols bruns ocreux (CPCS, 1967)
Brunisols dystriques (RP, 2008)

Bassin versant du Loup



Entic Podzol (WRB, 2006)
Ocreux-Podzolique (CPCS, 1967)
Allocrisol (RP, 2008)



Haplic Podzol (WRB, 2006)
Podzol humo-ferrugineux (CPCS, 1967)
Podzsol humique (RP, 2008)

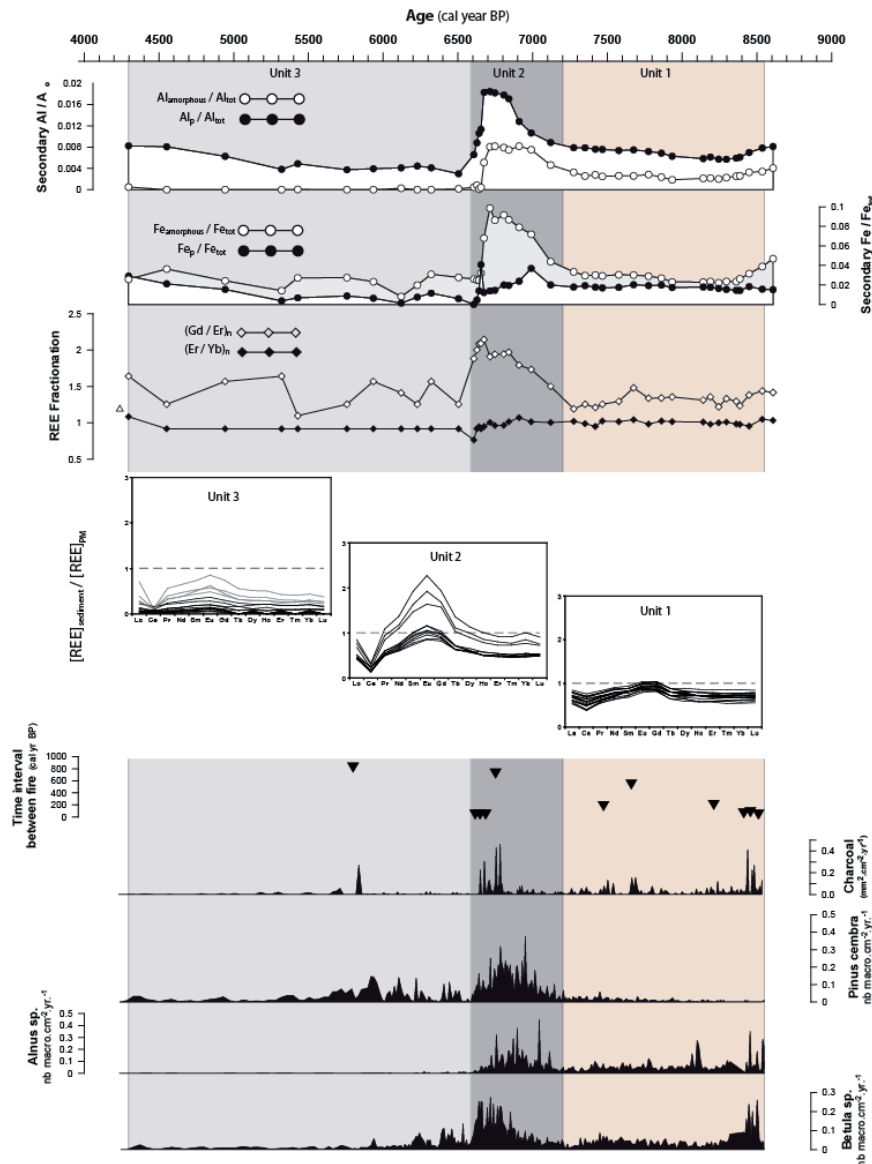


Figure 50. Synthèse sur l'évolution de divers proxys environnementaux (dont des pédosignatures) sur la séquence sédimentaire du lac d'Anterne – période 8500-4500 Cal BP (d'après Mourier et al., 2010)

Comme sur le lac d'Anterne, la première partie de l'Holocène (8500-7200 cal B.P. – Unité 1) est marquée par la mise en place progressive des sols. Ici sur une roche silicatée (et donc sans un processus d'altération aussi rapide que la décarbonatation), cette altération est d'abord très modeste. La distribution et l'abondance des Terres Rares sont très proches de ce qui est constaté sur les roches mères du bassin. On constate cependant une progressive perte relative des TR par rapport à la roche au cours de cette période. Les informations de nature paléobotanique nous indiquent que cette phase est associée à une végétation « Boréal » avec Bouleau et Aulne.

A partir de 7200 cal BP et jusque vers 6600 cal BP (unité 2), soit au cœur de l'optimum climatique holocène, on assiste au développement d'un système forestier avec dominance du Pin Cembro. Lors de cette période, nos pédosignatures révèlent le développement de sols podzoliques sur le bassin versant. Cette occurrence de podzols est attestée à la fois par l'abondance des formes amorphes d'aluminium et de fer (dominés par les formes organo-métalliques Al-humus et Fe-humus extraites au pyrophosphate de sodium) caractéristiques de ce type de pédogenèse (Ugolini et Dahlgreen, 1987) mais aussi par l'enrichissement relatif en TR légères (lesquelles TR sont particulièrement mobiles sous la forme de complexes organo-métalliques dans ce type de pédogenèse – cf chapitre 2). On note ainsi que les sédiments accumulés dans le lac semble, dans ce cas, constituer

une phase susceptible d'adsorber des TR ayant migré sous forme soluble dans le bassin versant. Il convient de noter que pendant cette période les taux de sédimentation sont très faibles et les épisodes érosifs rares dans un bassin versant forestier stable. L'essentiel des transferts se réalisent alors logiquement sous forme soluble et la part autochtone (diatomée dans ce cas) du dépôt sédimentaire devient hyper dominante. Il est évident que la situation devient critique pour retrouver alors des pédosignatures portées par la phase particulière.

Sans que l'on puisse avec certitude attribuer ce changement à des activités anthropiques, mais sans modifications climatiques connues, cette période s'interrompt brusquement vers 6600 cal B.P. Une succession de feux (avec des périodes de retour inférieures au taux de renouvellement des pins cembro) et une modification drastique du cortège de végétation (disparition de l'aulne, régression du Cembro, explosion des pollens de graminées...) est également observée à cette période. On assiste alors vraisemblablement et notamment sous l'effet de cette succession de feux (anthropiques ou naturels) à la mise en place (très précoce donc ici par rapport à Anterne) d'une végétation prairiale subalpine. Les pédosignatures de cette unité 3 sont également profondément modifiées avec l'écroulement des teneurs en Aluminium et en Fer amorphe et avec le retour à des TR aux spectres plats, témoins de pédogenèses à altération modérée de type brunification. On assiste alors à l'échelle considérée à une « dépodzolisation » du bassin versant comme cela a été rapporté ailleurs (Willis et al., 1997). Il est utile de préciser ici que nous imaginons plutôt un modèle d'interruption des phénomènes d'acidocomplexolyse et de migration des complexes organo-métalliques (les changements de végétation et la crise érosive qui s'en suit ayant probablement conduit à une disparition des horizons organiques humifiés et des litières) plutôt qu'une dépodzolisation des sols eux-mêmes (ce qui supposerait d'amener des bases).

Malheureusement, la séquence sédimentaire lisible avec un modèle d'âge cohérent et stable s'interrompt vers 4000 Cal BP. Il n'est donc pas possible d'observer ici l'effet des périodes récentes (LIA, MWP, DA, RWP) sur le système pédologique.

4.2.3.3. Séquence sédimentaire du lac du loup – Thèse de B. Mourier

A quelques kilomètres du site du Thyl, mais sur l'autre versant de la Maurienne, la séquence sédimentaire du lac du Loup conduit à une autre histoire d'évolution des sols. En effet dans ce site avec un bassin versant aujourd'hui très forestier, nous ne notons pas le même type de dynamique régressive de pédogenèse (Figure 51).

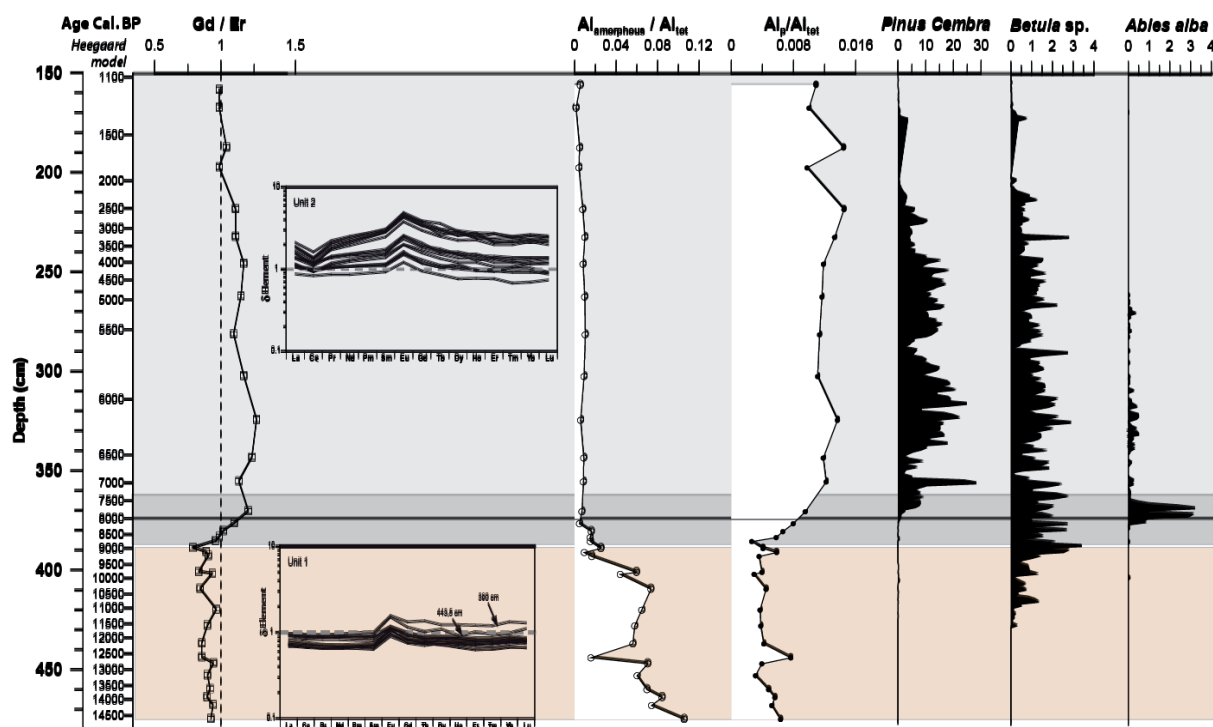


Figure 51. Synthèse sur l'évolution de divers proxys environnementaux (dont des pédosignatures) sur la séquence sédimentaire du lac du loup – période 14000-1000 Cal BP (d'après Mourier, 2008)

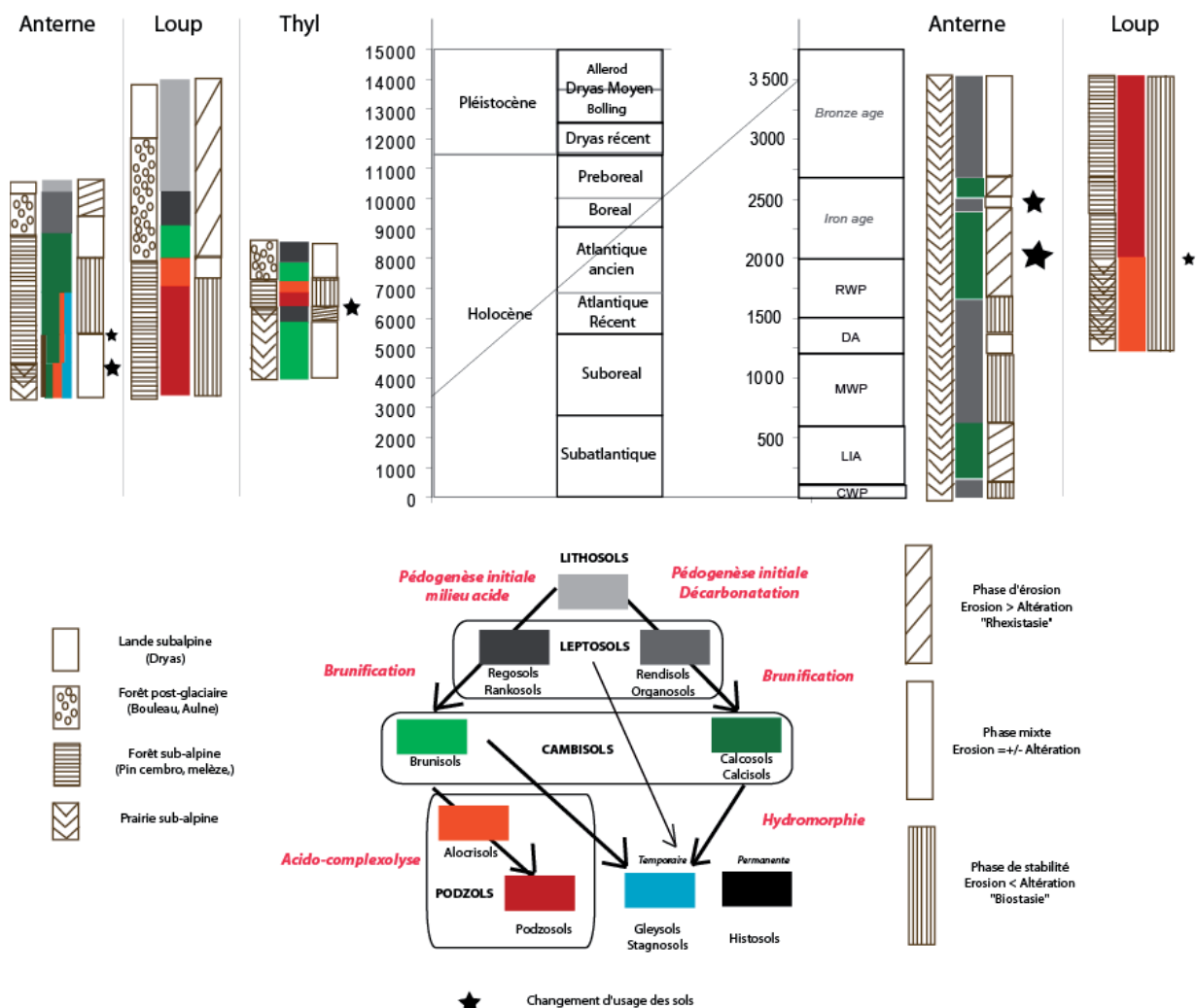
Avec un début d'enregistrement vers 14000 Cal BP, on dispose ici d'informations sur des périodes (Dryas moyen et récent, début de l'holocène) qui étaient mal renseignées dans les séquences précédentes. Sans qu'il soit possible d'interpréter très finement les résultats sur cette unité 1 (en effet le modèle d'âge est ici quelque peu spéculatif en l'absence d'objet susceptible d'être daté à partir de 410 cm de profondeur), il est clair que les produits qui arrivent dans le lac à cette période sont très peu évolués. Les spectres de TR normalisés aux roches mères sont très voisins de 1 (à l'exception de l'Europium dont on a vu qu'il pouvait traduire des changements redox indépendants de l'état d'altération des sols). De manière plus inattendue, nous observons dans les sédiments laminés bleutés de cette unité, la présence d'une quantité très importante d'aluminium amorphe (et de fer – donnée non présentée). L'analyse des résultats des extractions sélectives révèle qu'il ne s'agit pas d'Aluminium complexé à la matière organique mais plutôt d'aluminium associé au silicium dans des minéraux cristallisés à courte distance (Herbillon, 1994) (extraction à l'oxalate d'ammonium). L'examen du rapport (Alox-Alp)/Siox et des spectres infra rouge de ces sédiments nous conduirait à proposer de considérer ces minéraux comme des minéraux allophaniques à rapport Al/Si de 1-1.2. La présence en abondance de tels minéraux dans ce contexte non-volcanique constitue une surprise. Notre hypothèse pour expliquer cette présence consiste à les lier à la présence de farines glaciaires exportées lors de ces phases précoces de déglaciation (avec sans nul doute encore des glaciers locaux). En effet, lors du retrait des glaciers, les dépressions accumulent généralement des matériaux à granulométrie fine appelés « farines glaciaires » qui sont des matériaux issus de la désagrégation physique de la roche sous l'action de friction du glacier. Ces produits très finement divisés présentent une surface spécifique très importante et les premières hydrolyses des minéraux les plus altérables de ces assemblages sont susceptibles de libérer des quantités importantes d'aluminium, de silicium et de fer. Les produits amorphes rencontrés (de types minéraux allophaniques ou non) pourraient donc s'apparenter à ces premières phases d'altération des farines glaciaires. Il est important ici de bien considérer que ces processus d'altération et d'évolution de ces farines glaciaires conduisant à la formation de ces produits amorphes pourraient avoir lieu d'une part sur le bassin versant mais potentiellement au sein des sédiments eux-mêmes. Cette évolution minéralogique correspondrait ainsi à un élément de la diagenèse précoce des sédiments. Quoi qu'il en soit la présence de ces minéraux

constitue une surprise qui mérite des travaux plus approfondis tant au niveau méthodologique (réexamen de la sélectivité des extractions pédologiques, adaptations de ces méthodes pédologiques au contexte sédimentaire, méthodes complémentaires d'identification des matériaux amorphes) qu'au niveau de la connaissance des premières phases d'altération des produits de type farine glaciaire.

Le stock de ces minéraux s'épuise progressivement à partir de 11000 ans cal BP (i.e. à la fin de la période froide du Dryas Récent et au début de l'holocène). Les formes d'aluminium amorphes toujours abondantes se retrouvent progressivement dominées par les complexes organo-métalliques, témoin d'une pédogenèse podzolisante. Au cours de la même période de transition, une forêt se met en place dans le bassin avec dans un premier temps des Bouleaux, puis des Gymnospermes (Pin Cembro mais ici aussi mélèze). A partir de 7500-7000 cal BP, la situation semble se stabiliser avec un contexte de forêt subalpine sur sol podzolique (à nouveau attesté par la distribution des TR). Hormis une vague régression vers 2000 cal BP, l'écosystème ne semble connaître que très peu de modifications jusqu'à la fin de l'enregistrement vers 1200 cal BP.

4.2.4. Synthèse sur l'histoire des sols sub-alpins pendant l'holocène dans les Alpes du Nord

La figure 52 suivante présente une tentative de synthèse des informations récoltées sur les trois bassins étudiés précédemment. Elle est complétée par la figure 53 qui constitue un deuxième degré de conceptualisation des résultats en proposant un schéma général de l'évolution des sols de l'étage subalpin des Alpes du Nord pendant l'holocène.



On observe globalement une phase de mise en place des sols après le retrait glaciaire. Cette phase de pédogenèse progressive (au sens de Johnson et Watson-Stegner, 1987) est d'abord marquée par un stade de pédogenèse initiale puis par le développement au cours de l'optimum climatique holocène de sols évolués de type podzolique sur substrat silicaté en équilibre avec une forêt dominée par les résineux. Il s'agit (toute proportion gardée) d'une phase de *biostatsie sensu* Ehrhart, (1956) avec à son terme un transport particulaire réduit sur les bassins mais un flux d'éléments en solution intense (notamment avec des transports organo-métalliques induits par l'acido-complexolyse et la podzolisation). Nous proposons de dénommer cette phase : optimum pédologique holocène.

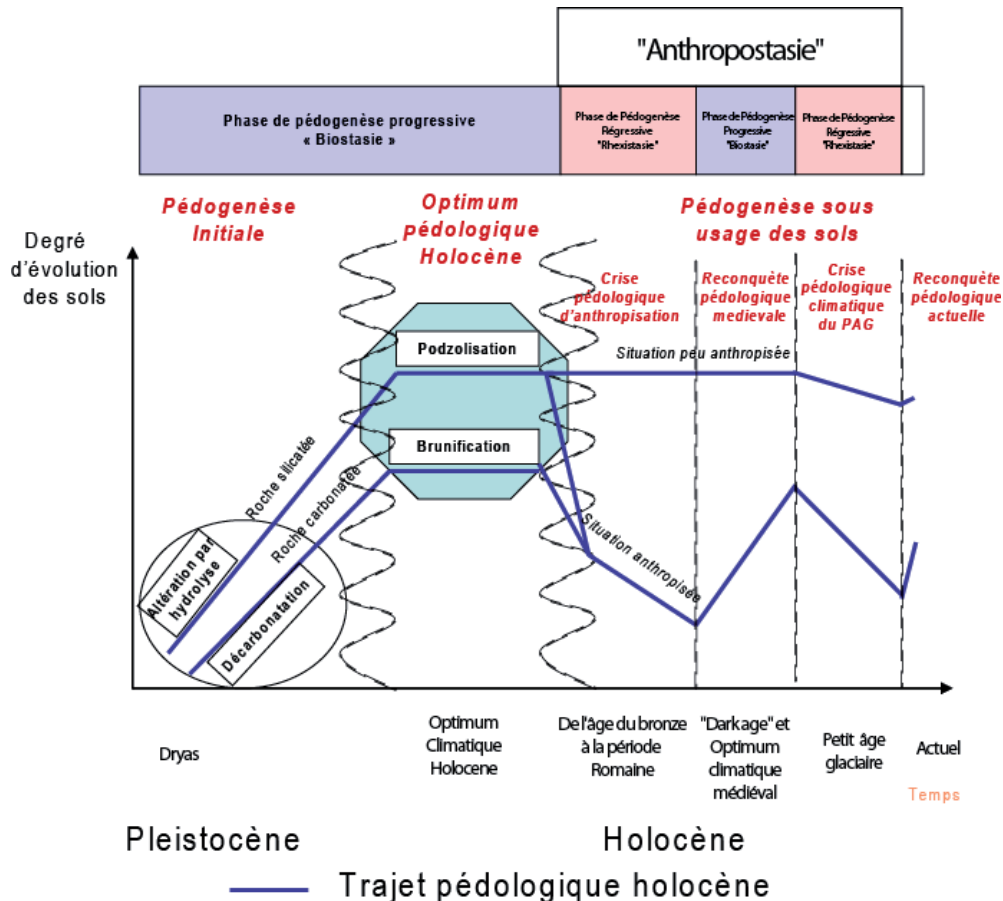
Bien que réalisés dans des contextes assez différents (tant sur le plan géographique, qu'au niveau du pas de temps considéré), ces résultats sont globalement cohérents avec les travaux entrepris depuis une dizaine d'années, notamment par M. Egli, sur les vitesses de développement des sols (accumulation de matières organiques et altération des minéraux primaires) aux étages alpins et sub-alpins (Egli et Fitze, 2000b; Egli et al., 2001; Egli et al., 2003; Egli et al., 2004; Egli et al., 2006; Egli et al., 2008). Ces travaux ont mis en évidence la rapidité des processus de fractionnements physiques, d'accumulation de matières organiques et d'acidification. Récemment, (Mavris et al., 2010), ont mis en évidence des changements notables en ces domaines après uniquement 150 ans de retrait glaciaire. Bien que les conditions climatiques jouent très fortement sur les vitesses de pédogenèses à cet étage (Egli et al., 2007; Egli et al., 2008), il est très cohérent de constater que dès 9000 ans BP, le niveau de développement de la couverture pédologique soit déjà très élevé à l'étage subalpin.

Dans un certain nombre de cas, cette phase s'interrompt brutalement à la fin de l'optimum climatique holocène. On a constaté de très fortes variations sur l'époque de cette interruption. Il est difficile d'attribuer uniquement ces changements à l'activité anthropique (puisque il s'agit aussi d'une phase de péjoration climatique) mais l'écart régional constaté dans son développement plaide pour une cause liée à des activités humaines.

A partir de ce déséquilibre initial la couverture pédologique, maintenant sous l'influence des usages des sols, passe par une succession de phases stabilité dans lesquelles l'érosion semble plus lente que l'altération et qui voit le degré d'évolution des sols croître (phase de biostatsie) et des phases de crise érosive dans lesquelles les sols évolués, préalablement formés sont en partie évacués (phase de rhexistasie avec érosion > développement des sols). Les facteurs de forçage expliquant le passage de l'une à l'autre de ces phases sont parfois plutôt de nature anthropique (période romaine) et parfois plutôt de nature climatique (PAG). Cependant, ces réponses doivent être globalement associées à une phase où la couverture pédologique est sous influence anthropique. Dans un certain sens, on pourrait ici suggérer d'utiliser le néologisme d'*Anthropostasie* pour décrire cette situation. Les conséquences érosives d'oscillations climatiques mineures ne sont alors plus du même ordre quand le sol est déjà sous pression anthropique (soit depuis 4000-3000 ans) que lors des périodes précédentes. L'introduction du terme d'*Anthropostasie* pour décrire une situation nouvelle dans laquelle, les pédogenèses sont directement sous l'influence de l'homme est pour nous parallèle aux débats sur l'Anthropocène pour décrire (à partir de 8000 BP ou 5000 BP) un système géologique et climatique sous l'influence de l'homme (cf Ruddiman, 2003; Ruddiman, 2007; Ruddiman et Ellis, 2009; Ruddiman, 2010). Comme pour le climat, nous considérons que depuis 5000 ans, l'équilibre fondamental entre vitesse de développement des sols et vitesse d'ablation des sols, est directement sous la dépendance de l'homme. Une nouvelle page de l'histoire des sols s'est alors ouverte. Avec des arguments d'un autre type et avec un autre néologisme (*Antropogenic soil*), d'autres auteurs viennent de proposer une définition pédologique de l'Antropocène (Certini and Scalenghe, 2011)

Nous avons indiqué sur le schéma de synthèse, les principales phases repérées mais il convient de préciser que ces successions de phases semblent se produire à diverses échelles (de la dizaine d'années au millier d'années) de temps. Il existe ainsi un emboîtement complexe de cyclicités climatiques et d'évolution des fonctionnements socio-économiques (en partie d'ailleurs interdépendants) qui joue sur ce cycle des pédogenèses. Il est à noter que nous faisons ainsi notre le point de vue initialement développé par Johnson (Johnson et Watson-Stegner, 1987) et récemment

réutilisé par Sommer (Sommer et al., 2008) de successions de phases progressives et régressives dans le développement des sols. Il doit également être remarqué que si dans de très nombreux endroits du monde, la période actuelle (dernier 50 ans) correspond à une accélération de la dégradation des sols (ou dans notre vocabulaire à une phase d'« Anthropostasie » marquée), tel n'est pas le cas à l'étage sub-alpin dans les Alpes du nord, qui voit plutôt une phase de cicatrisation et de réduction de l'impact anthropique sur l'érosion.



Ce modèle général d'évolution des sols mérite évidemment d'être affiné dans les années à venir. Il ne constitue en l'état actuel qu'un cadre d'hypothèses. L'utilisation des termes de biostasie et de rhexistasie pose un autre problème. Il est évident que cette utilisation constitue une déformation par rapport aux concepts initiaux d'Ehrhart. En effet il ne fait pas de doute que pour lui, l'ensemble de la période étudiée (interglaciaire) constitue une période de biostasie. Les variations que nous constatons ne sont pas du même ordre que ce qu'Ehrhart décrit. Les termes doivent donc être remis dans le contexte de variations holocènes. Une manière moderne de dire les choses consisterait à préciser que les termes d'Ehrhart étaient initialement utilisés pour décrire les situations entre les différents stades isotopiques et que nous les utilisons ici au sein d'un même stade isotopique. Il convient enfin de préciser que nous introduisons ici l'homme comme facteur majeur de rhexistasie (cf le concept d'Anthropostasie). Il existe malheureusement des situations où les changements d'usage ont montré des effets sur la couverture pédologique du même ordre que ce qui était contenu dans la théorie initiale. En dépit des différences d'ordre de grandeur, l'utilisation de ces termes permet de rendre hommage à une théorie pédogénétique féconde. De plus, le basculement au cours de l'holocène d'une phase de stabilité à une grande phase de régression pédologique et ses conséquences sur les flux sédimentaires, correspond à un modèle maintes fois décrit. Platon dans le critias est sans doute d'ailleurs le premier à décrire ce passage, pour les milieux de montagne (en fait évidemment pour lui

la montagne méditerranéenne) de la biostasie forestière (ici quasiment mythique) à la rhexistasie sous influence humaine (pour nous Anthropostasie) avec perte de fertilité :

« En ce temps là, la terre de notre contrée dépassait en fertilité toutes les autres, de sorte qu'elle était alors capable de nourrir une armée nombreuse dispensée des travaux de la terre. En ce temps-là, les montagnes de l'Attique, qui maintenant ne peuvent plus nourrir que des abeilles, étaient couvertes de forêts. Mais de nombreux et grands déluges ont eu lieu au cours de ces 9 000 ans et la terre qui dévalait des lieux élevés ne s'épandait pas comme ailleurs pour former un terrassement notable, mais déroulant sans cesse, elle finissait par disparaître dans le fond de la mer. Dès lors, tout ce que la terre avait de gras et de meuble a coulé tout autour et, du Territoire de l'Attique, il ne reste plus aujourd'hui que son corps décharné » **Platon (V^e siècle avant J.C.) Critias**

4.2.5. Bilan sur les pédosignatures dans les sédiments lacustres

L'utilisation explicite de pédosignatures dans des sédiments lacustres constituait une entreprise délicate. Il est en effet difficilement possible de vérifier l'hypothèse clef de conservation des signatures pédologiques dans les sédiments de lacs. Or l'existence de processus de diagénèse précoce mettant notamment en jeu des transformations de la matière organique pouvait constituer un biais majeur quant à cette utilisation.

Nos travaux n'ont en aucun cas pu valider l'hypothèse de conservation des signatures. En revanche, la simultanéité des changements et la cohérence de nos informations pédologiques avec les autres types d'enregistrement (paléobotanique, sédimentologique) constitue un faisceau d'éléments positifs quant à l'utilisation possible de ces pédosignatures dans les lacs.

Compte tenu de difficultés liées à ces possibles modifications post-archivage, il nous semble tout à fait utile de pouvoir bénéficier d'un éventail de signatures pédologiques utilisant à la fois l'évolution minérale et organique des sols pour décrire l'évolution des sols. L'approche multi-proxy pédologique semble donc ici une nécessité absolue.

Sur un autre plan, ces études nous ont permis de repérer une série de limites et de difficultés quant à l'utilisation de cette approche :

- les sédiments enregistrent les sols qui s'érodent (pas les sols dominants du bassin) : il y a ainsi un prisme géographique entre la réalité et ce qui est enregistré
- les sédiments enregistrent les sols en phase d'érosion (pas les sols en cours d'altération et de formation au moment du dépôt) : il y a ainsi un prisme temporel entre la réalité à un instant t et ce qui est enregistré.
- la méthode ne permet ainsi pas toujours de rendre compte de la « pédodiversité » d'un bassin versant
- les sédiments sont parfois utilisés comme des témoins directs de ce qui est érodé et ils sont parfois utilisés comme des phases d'adsorption de produits dissouts issus des sols. On comprend en effet que lors des phases de très grande stabilité du bassin, l'information pédologique est difficilement lisible dans la phase particulière allochtone. Cette double lecture n'est cependant pas sans poser problème puisque en toute rigueur il conviendrait de prendre en compte ces adsorptions et insolubilisation également pendant les phases érosives (ce que nous n'avons pas fait).

Enfin, il apparaît que le couplage sur un bassin versant entre une approche paléopédologique par recherche de pédosignatures dans les sédiments lacustres et par l'étude de paléosols permet dans une large mesure d'assurer les résultats obtenus dans les deux cas. Ce couplage est nécessairement fertile et doit être privilégié quand il est possible.

4.3. Pédosignatures et speleothems

Les travaux ici présentés ont été publiés ou sont en voie de publication dans

Perrette Y., **Poulenard J.**, Saber A.I., Guittonneau S., Fanget B., **2008** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: occurrence and use for analyzing past environments. **Chemical Geology**. 251, 67-76

Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Lombard C., Protière M., Blondel T., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguët-Covex C. EPR barcodes for tracing Natural Organic Matter at broad space and time ranges. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. Révisions modérées

Durand A., Perrette Y., **Poulenard J.**, Besombes J.L., David B., Fanget B., Malet E., Guyard N., Naffrechoux E. PAH input into karst groundwater in a forested mountain area. **Environmental Science and Technology**. Révisions modérées

Perrette Y., **Poulenard J.**, Protière M., Fanget B., Lombard C., Miège C., Pepin-Donat, B., Discrimination of the soil source of organic matters trapped in modern speleothems by the use of EPR signatures. En preparation pour **Chemical Geology**

4.3.1 Travaux préalables

Il est reconnu depuis longtemps (White, 1981; Ramseyer et al., 1997) que la couleur des speleothems est liée à leur teneur en matières organiques. L'existence d'une très forte fluorescence de ces matières organiques piégées dans la calcite a conduit au développement de nombreux travaux sur le rythme d'incorporation de ces MO dans les stalagmites ((Baker et al., 1998a; Van Beynen et al., 2001; Van Beynen et al., 2002). Il a ainsi été démontré que l'essentiel de ces matières organiques piégées au moment de la cristallisation de la calcite était d'origine pédologique (Baker et al., 1998). Dès lors, l'idée à germé d'utiliser les informations (quantitatives et qualitatives) contenues dans ces MO pédologiques piégées dans des spéléothems parfaitement datés, afin de reconstituer l'histoire des sols, qui couvrent le système karstique (Baker et al., 1998b; Genty et al., 2001; Perrette et al., 2000; Perrette et al., 2005; Blyth et al., 2008).

La figure 54 suivante issue des travaux de Yves Perrette sur une stalagmite de la grotte de Choranche illustre le type d'enregistrement de fluorescence qu'il est possible d'obtenir à partir d'une stalagmite. Une grande part des travaux que nous avons réalisés en collaboration avec Yves Perrette a été réalisée sur cette même stalagmite.

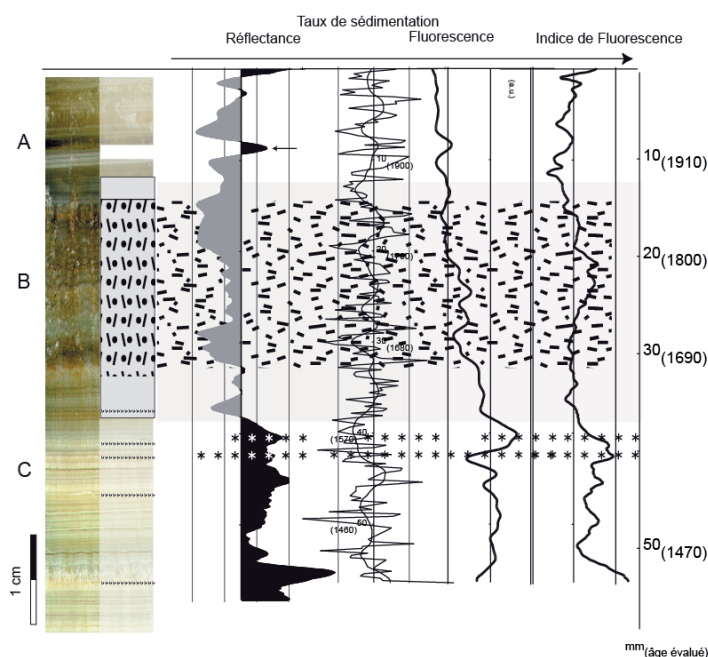


Figure 54. Réflectance et indice de fluorescence d'une stalagmite moderne (période 1500 - 2000 a.d.) prélevée dans la grotte de Choranche (stalagmite TAM TAM – salle de la cathédrale) (d'après Perrette, 2000)

Si initialement nous avons cherché à donner une signification pédologique à ce signal de fluorescence, nos résultats sur la variabilité de la signature de fluorescence des MOD issus des sols (cf chapitre 2), nous ont conduits à développer d'autres approches. Sur cette même stalagmite de Choranche, sous les sols du plateau des Coulmes préalablement étudiés, nous avons ainsi tenté :

- une approche de traçage de l'origine des MO par RPE
- une approche utilisant les HAP comme pédomarqueurs

4.3.2 Speleothems et RPE

Les résultats présentés au chapitre 3 ont mis en évidence une conservation des principales espèces radicalaires des sols aux eaux. Nous avons ainsi vu que les signatures RPE d'extraits aqueux réalisés au laboratoire à partir des sols du plateau des Coulmes étaient composées des mêmes espèces que celles des sols dont ils sont issus.

Dans les speleothems de la grotte de Choranche (sous le plateau des Coulmes), nous repérons (figure 55) :

- la présence d'une bande g, caractéristique des organosols (folic leptosols) dans une stalagmite de la salle de la Cathédrale (stalagmite de la figure 54 ci-dessus). Ce signal apparaît constant dans l'enregistrement couvrant les derniers 500 ans
- la présence d'une bande b, caractéristique des Cambisols forestiers, dans un plancher stalagmitique de la rivière de Serpentine.

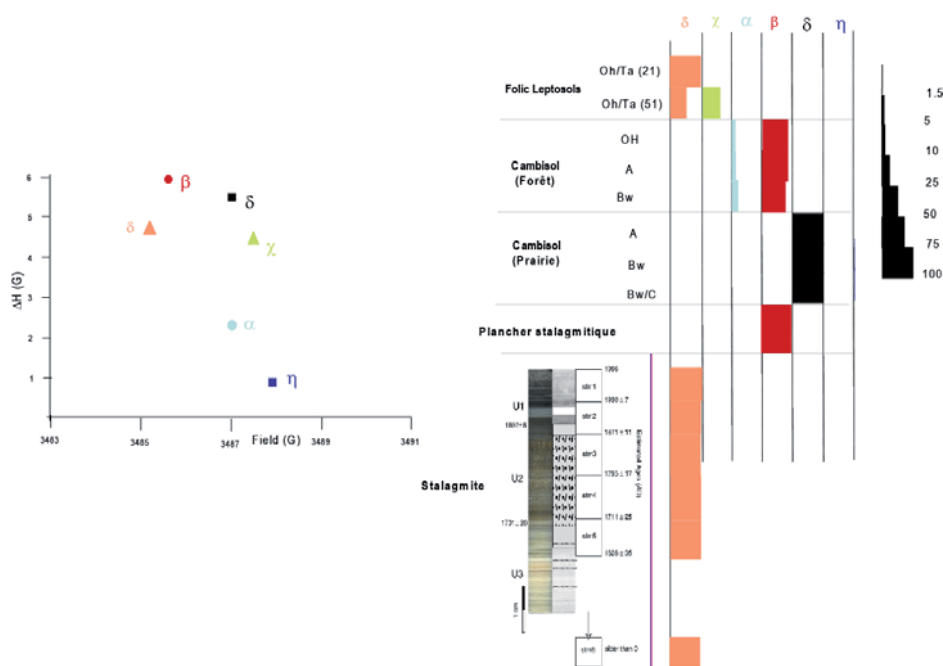


Figure 55. Comparaison des espèces semi-quinoniques (déterminées par RPE) présentes dans les sols du plateau des Coulmes, et dans un plancher stalagmitique et une stalagmite des grottes de Choranche

Les concentrations radicalaires sont également très différentes entre les deux types de speleothems avec une concentration en radicaux qui est pour le plancher stalagmitique de l'ordre de grandeur de celle constatée dans les sols alors qu'elle est 1000 à 10000 fois plus faible dans la stalagmite. Cette différence s'explique vraisemblablement par les temps de transfert de l'eau fort différents et bien connus : des écoulements extrêmement rapides dans le plancher et des écoulements très lents pour alimenter cette stalagmite.

Ces différences sur l'origine de l'eau et sur la nature des écoulements expliquent également en partie les différences de sources constatées. Il est en effet bien connu que les écoulements rapides sont issus pour l'essentiel des zones fracturées et soutirées (doline) dans lesquelles des matériaux argileux se sont accumulés et qui sont souvent occupées par des sols brunifiés. Il n'est pas surprenant de constater en revanche que la stalagmite à écoulement lent soit alimentée préférentiellement par la masse du plateau couvert de sols organiques superficiels développés sur les calcaires durs.

La RPE s'est donc révélée une technique séduisante pour tracer l'origine des matières organiques piégées dans les spéleothems. En revanche dans la stalagmite étudiée, la stabilité du signal, limite l'intérêt paléoenvironnemental de l'étude. D'autres stratégies ont alors été développées en recherchant des marqueurs organiques plus spécifiques des activités ayant pu marquer le plateau des Coulmes pendant cette période : les HAP

4.3.3 Speleothems et HAP

Au cours de la période étudiée (du XIV^e au XX^e siècle) mais particulièrement au XVIII^e et XIX^e siècle, les plateaux du Vercors ont été intensément utilisés pour la production de charbons de bois. L'intensité de ces charbonnages s'explique à la fois par la présence sur les plateaux d'une source assez adaptée à la production de charbons (systèmes forestiers à rotation courte exploitables pour cette activité) et par la proximité des besoins (forges pour la fabrication de canons installées sur les berges de L'Isère (Hanus, 2000)).

Cette activité a très fortement marqué la couverture pédologique et l'on rencontre de très nombreux sols d'anciennes charbonnières marqués par la présence de charbons et par la rubéfaction (cf notre recherche sur les sols de charbonnière au chapitre 2). Une étude (Figure 56) nous a permis de mettre en évidence l'accumulation de HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique) lourd dans ces sols. Les HAP sont des molécules organiques de deux ou plus noyaux aromatiques. Ils sont formés par

une combustion incomplète de matériaux organiques à la fois naturelle (feux de forêt) ou anthropique (combustion de fuels fossiles notamment) (Wakeham et al., 1980). Une fois produit, les HAP sont dispersés dans l'environnement dans l'air (aérosols et gaz) et peuvent s'accumuler dans les sols (Wilcke, 2000). L'origine, la dispersion et le devenir des HAP dans les sols ont été intensément étudiés (Cf les références citées dans Wilcke, 2000). Le caractère cancérigène et mutagène de certains HAP et l'intensité de leur production (notamment par l'automobile) conduisant à un intérêt particulier accordé à cette famille de Polluant Organique Persistant.

De nombreux travaux (Wilcke, 2000; Oros et Ross, 2005; Ross et Oros, 2004; Oros et al., 2006)) ont cherché à utiliser des rapports entre certains HAP ou la distribution des concentrations relatives des principaux HAP rangés par poids moléculaire, comme des signatures d'origine de ces HAP afin notamment de distinguer les sources naturelles des sources anthropiques de HAP.

Nous avons donc posé l'hypothèse d'un archivage des HAP issus des très nombreuses combustions dans les charbonnières du plateau des Coulmes dans les stalagmites de Choranche.

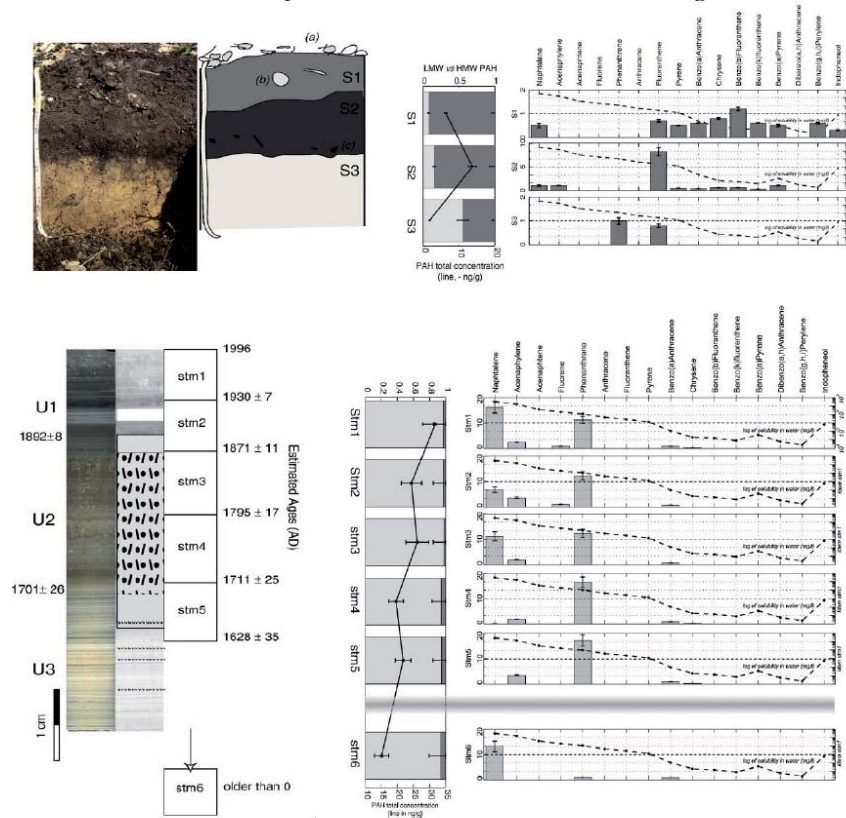


Figure 56. Teneur total et distribution des HAP dans des sols de charbonnières du plateau des Coulmes et dans une stalagmite de Choranche (d'après Perrette et al., 2008)

Notre étude a montré :

- l'occurrence de HAP dans les stalagmites (ce qui n'avait pas encore été rapporté)
- les HAP piégés sont des HAP légers et la distribution générale des HAP est fortement dépendante de la solubilité de ceux-ci
- le mode de circulation préférentielle des HAP dans le système semble être une circulation en solution (absence de HAP lourds pouvant être porté par des particules)
- le poids de la physico-chimie du transfert rend impossible l'utilisation directe de ratio pour repérer l'origine des HAP
- la distribution des HAP est donc tout à fait différente entre sols de charbonnières et stalagmites
- une augmentation du flux de HAP entre les niveaux les plus anciens et les échantillons modernes (depuis le XVII^e siècle soit au moment du développement des charbonnières)
- le maximum de concentration est observé dans les niveaux les plus récents (XX^e siècle soit

après la fin de la phase massive de charbonnage).

Ce décalage entre le maximum d'émission de HAP sur le plateau par le charbonnage et le maximum de HAP piégés dans les stalagmites a d'abord été interprété comme le résultat d'un stockage provisoire de HAP dans l'épikarst. Cet « effet mémoire » du système semblait empêcher une utilisation de ce type d'informations à des fins de reconstitution paléoenvironnementale. Or les résultats d'une étude que nous avons menée récemment sur les flux de HAP actuel dans un système atmosphère/sol/grotte du massif des Bauges (Grottes des Elaphes) (Figure 57) nous ont conduit à réviser nos conclusions. Il s'agit d'une étude entrée-sortie des HAP dans le sol en utilisant une grotte de subsurface (à moins de 10 m des sols) comme lysimètre total des sols. On compare donc ici au cours d'une saison les flux (quantitatifs et qualitatifs) d'entrée et de sortie des HAP.

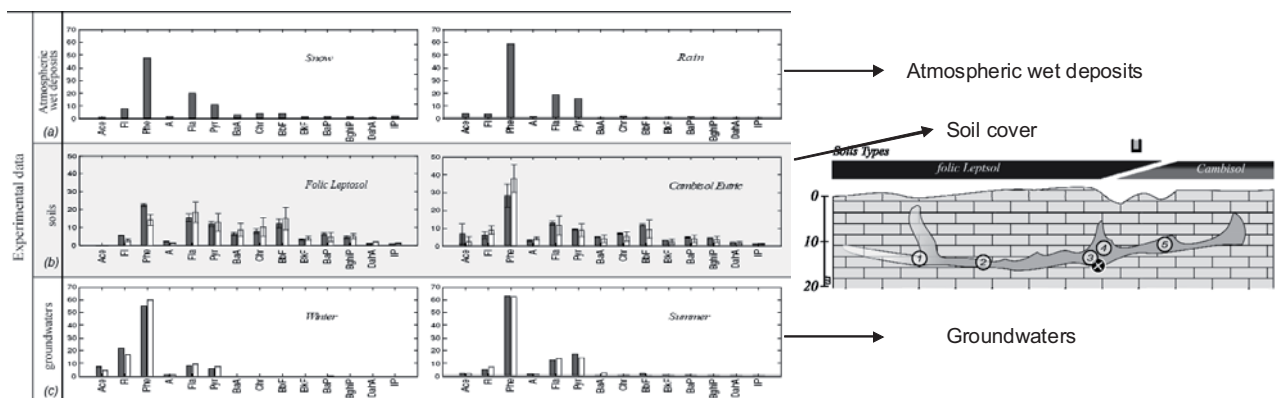


Figure 57. Distribution des HAP dans les entrées atmosphériques (pluie et neige), dans les sols et dans les eaux souterraines (grotte des Elaphes)- d'après Durand et al., en révision

Les concentrations et les distributions de HAP dans les dépôts atmosphériques, dans les sols et dans les eaux d'infiltration tendent à montrer que les HAP les plus lourds sont pour l'essentiel adsorbés dans le sol mais que les flux de HAP dans le karst sont globalement contrôlés par les dépôts atmosphériques (humides mais aussi vraisemblablement secs). Il en résulte que l'augmentation constatée de HAP dans les échantillons les plus récents de la stalagmite étudiée à Choranche pourrait être le témoin de l'augmentation des pollutions atmosphériques en HAP au XX^e siècle. Le potentiel en terme de reconstitution paléoenvironnementale des HAP dans les stalagmites redeviendrait alors très important.

4.3.4. Bilan sur l'utilisation de pédosignatures dans les speleothems

La recherche d'informations de nature pédologique dans les spéléothèmes n'a pas atteint dans nos travaux le même degré d'avancement que celle associée aux sédiments lacustres. Cela s'explique largement par les quantités extrêmement faibles de matériaux pédologiques organiques piégés lors de la précipitation de la calcite. Il en résulte à la fois des difficultés à interpréter un signal de fluorescence complexe mais aussi des difficultés analytiques pour la recherche d'autres voies d'étude.

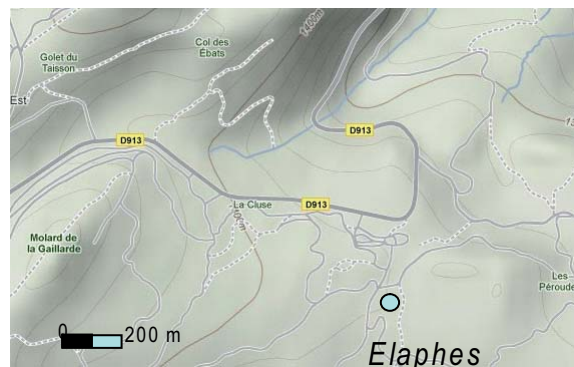
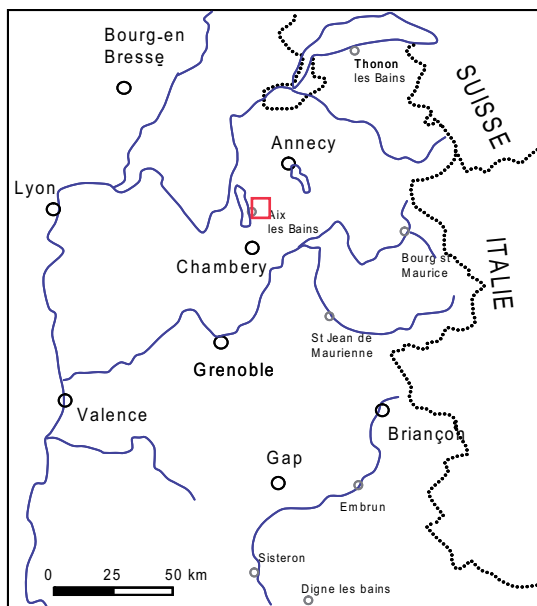
Nos résultats sur ce domaine sont donc modestes et encore de nature méthodologique. Nous avons pu vérifier la capacité de la RPE à tracer l'origine de la MO piégés dans les stalagmites. Si ici cela n'a pas permis des avancées en termes de connaissance de l'histoire des sols des milieux karstiques, il existe des situations où cet outil pourrait s'avérer très pertinent.

Nous avons par ailleurs démontré la possibilité et la faisabilité de la quantification de biomarqueurs organiques comme les HAP dans les speleothems. Comme Blyth et al., (2008) nous considérons que la recherche de tels biomarqueurs pédologiques (acides gras, alcanes) dans les stalagmites constitue une des solutions majeurs pour une reconstitution de l'environnement pédologique des systèmes karstiques.

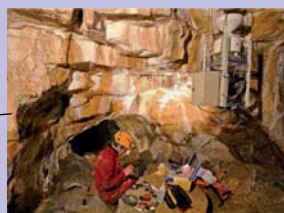
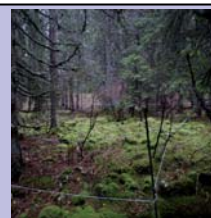
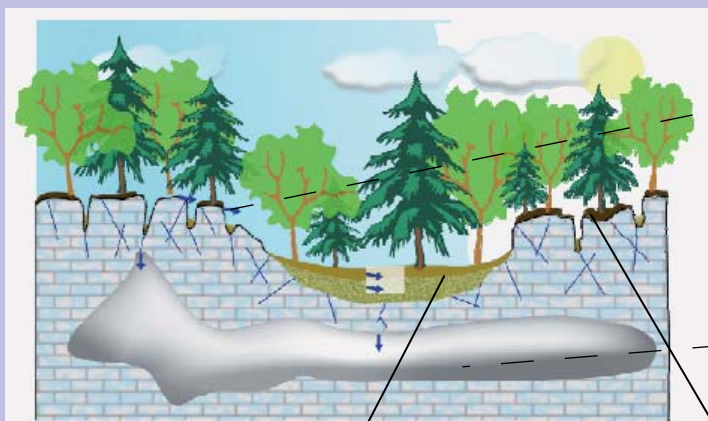
Planche hors-texte

Dispositif de recherche du Creux des Elaphes

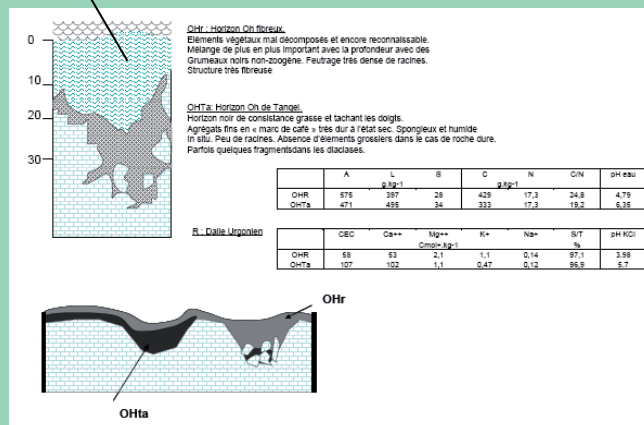
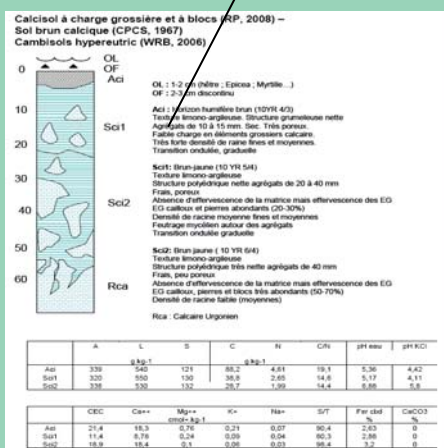
LOCALISATION



PAYSAGE



ORGANISATION DES SOLS



Dispositifs de lysimétrie



Sol brun forestier
dans les micro-dolines



Sol humo-calcaïque
sur les dalles d'Urgonien



Dispositifs de lysimétrie

4.4. Bilan sur l'utilisation de pédosignatures dans les archives naturelles

L'utilisation des pédosignatures que nous avons repérées comme présentant un certain degré de stabilité et de lisibilité dans le réseau hydrographique, dans des archives naturelles en vue de reconstituer des dynamiques passées de la couverture pédologique s'est avérée globalement un succès.

Nous avons ainsi pu reconstituer une histoire des sols sur les dix mille dernières années cohérente avec les évolutions climatiques, botaniques et ce que l'on sait des pressions humaines sur le milieu. Cette approche réalisée sur plusieurs séquences nous a conduits à proposer un modèle original de développement des sols et à mettre en évidence les grandes phases de modification du fonctionnement des sols. Nous proposons donc un modèle très dynamique de l'évolution des sols de montagne.

Si nous n'avons pas encore atteint ce degré d'avancement en utilisant des stalagmites, les résultats obtenus montrent le très gros potentiel de cette lecture des pédosignatures organiques piégés dans la calcite des spéléothèmes.

Cependant, force est de constater que nos questions initiales (effet des interactions avec les matrices, diagénèses) n'ont pas eu de véritables réponses directes. C'est finalement la correspondance entre ce que nous avons constaté sur les pédosignatures et ce qui est observé sur d'autre proxy (notamment paléobotanique) qui nous conduit à valider notre approche. Il s'agit d'une validation très indirecte. L'effet de l'archivage et des diagénèses précoces demeurent très mal appréhendés.

Il est par ailleurs tout à fait certain que notre relatif succès doit beaucoup à la nature des systèmes étudiés : des petits bassins versants de montagne de l'étage sub-alpin. En effet dès que l'on passe à une autre échelle et avec un autre degré de complexité des systèmes terrestres, la lecture des archives pédologiques devient beaucoup plus délicate. L'étude détaillée des sédiments récents du lac du Bourget (Giguet-Covex et al., 2010) a par exemple montré que dans un système de cette envergure, les informations pédologiques sont totalement diluées dans les produits i) liés au fonctionnement du lac lui-même (diatomée, calcite) ii) liés au fonctionnement glaciaire. Si le changement d'état trophique du lac, bien repéré dans ces sédiments, n'est évidemment pas sans rapport avec le fonctionnement des écosystèmes terrestres et des sols, une lecture pédologique de système de cette taille semble, pour l'instant, impossible.

Chapitre 5.

Empreintes des sols dans les bassins versants : Conclusions

Les bilans établis à l'issue de chaque chapitre ont déjà permis de dresser la liste :

- des méthodes qui semblent adaptées à nos questions aux différentes échelles
- des points forts et des limites de chaque type d'empreintes
- d'une série de questions non réglées sur chacun des aspects clefs (discriminance, conservation, stabilité, archivage).

Les questions initiales (tableau 1) ont reçu des débuts de réponses (cf tableau 11). Nous avons en effet sélectionné des empreintes (et des méthodes associés) répondant, pour une fonction donnée (traçage de sources de sédiments, de matières organiques, reconstitution de paléoenvironnements) et à certaines échelles, à nos exigences fondamentales. En ce sens notre hypothèse globale basée sur la possibilité d'utiliser des pédosignatures dans les bassins versants est validée.

Au cours de cette étude nous avons également augmenté notre connaissance sur des aspects plus directement pédologiques et environnementaux du fonctionnement des bassins versants de montagne. L'idée fondamentale de considérer les « outputs » d'un bassin versant comme témoin du fonctionnement de la couverture pédologique et de la manière dont celle-ci répond aux modifications globales (facteur de forçage) s'est trouvée également pour une part justifiée.

Cependant au cours même de ces travaux, nous avons observé le caractère quelque peu illusoire de chacune des conditions que nous avons fixées. La discriminance est toujours assez limitée et à l'heure actuelle nous n'avons été en mesure que de dégager des traits pédologiques relativement grossiers (distinction entre les horizons, les matériaux parentaux, les grands types de pédogenèses). Il est ainsi clair que le caractère bijectif de la relation empreintes-traites pédologiques doit être mis en cause. En ce sens nos empreintes pédologiques sont pour l'instant plus proches du « footprint » que du « fingerprint ».

De plus, l'existence d'empreintes pédologiques parfaitement conservées et stabilisées dans le réseau et dans les archives nous semble aujourd'hui largement à remettre en question. Le réseau, l'archive transforment indubitablement le signal pédologique. Les empreintes pédologiques sont donc en partie déformées. Il existe simplement des signatures pour lesquelles cette transformation est suffisamment faible pour être négligée ou suffisamment définie pour être prise en compte. Nos empreintes ont donc des contours qui peuvent s'atténuer avec le transfert.

De manière plus globale, nous pouvons considérer comme un acquis la mise en place d'une chaîne scientifique autour de cette question de l'utilisation des empreintes de sols dans les bassins versants avec :

- des réflexions conceptuelles
- des recherches de méthodes
- des tests des méthodes
- des repérages des limites, verrous, difficultés...
- des tentatives d'applications de la démarche pour répondre à des questions qui dépassent le cadre propre de la démarche

Il est apparent que nos travaux dans le cadre de cette chaîne scientifique n'en sont plus à leur phase initiale mais qu'ils sont encore loin d'avoir atteint leur pleine maturité. En ce sens ce mémoire constitue un rapport d'étape de notre démarche. Notre projet et nos perspectives de recherches s'inscriront donc résolument dans la continuité de ce travail.

Ce sont les points faibles repérés de notre approche mais surtout les principaux verrous que nous avons identifiés, qui constitueront le guide pour construire ce projet de recherche (cf partie suivante).

Tableau 11. Bilan-réponses

Dimension	Fonctions	Questions Méthodologiques	Questions Pédologiques et Environnementales
Pédon	Connaissance des sols	Quels sont les pédosignatures et/ou les pédotraceurs discriminants dans les sols ? RPE (type d'horizons et de sols) Pyrolyse RE (type d'horizons) Géochimie P particulaire (type d'horizons) TR/TR roche (type d'horizons, type de pédogenèse, degré d'altération) Infrarouge (RM, Sols, Horizons...)	Quel est l'état (pédogenèse, degré d'altération, degré d'évolution des MO) des sols de montagne ? Pas de véritables nouveautés sur les sols de montagne On a simplement contribué à améliorer les connaissances générales sur les sols * des milieux karstiques (diversité des organosols) * des sols de l'étage sub-alpin en contextes carbonatés et non-carbonatés
Bassin-versant	Environnement actuel	Quels sont les pédosignatures et/ou les pédotraceurs conservatif et lisible dans le réseau hydrographique ? Les mêmes mais à utiliser avec beaucoup de prudence et à choisir en fonction des objectifs : Origine des MES : Infrarouge (efficace, quantitatif mais sans relation déterministe signature – sols) Couplage Sols-BV : combinaison Pyrolyse RE + TR Origine des MO : RPE	Quelles sont les principales Zones Sources Contributives au flux de MES et de MO dans les petits bassins versants de montagne ? Généralités impossible car des contextes très différents Mais importances des origines très variées en fonction des conditions hydrologiques et des états de BV De fortes variations à l'échelle de l'évènement et de la saison
Evolution du Bassin Versant	Paléo-environnement	Quels sont les pédosignatures et/ou les pédotraceurs conservatif et lisible dans les archives environnementales ? Les mêmes mais à utiliser avec beaucoup de prudence L'hypothèse de conservation validée qu'indirectement	Quelles sont les grandes phases de l'histoire des sols sub-alpins pendant l'holocène ? Validation de l'approche pédogenèse progressive/régressive Phase d'Optimum pédologique holocène synchrone avec l'OCH et correspondant à une podzolisation intense. Succession de phase progressive et régressive (crise érosive) depuis l'anthropisation des bassins.

Empreintes des sols dans les bassins versants et les
archives naturelles.
Perspectives de Recherche

Introduction

Comme nous l'avons déjà évoqué ci-dessus, **notre projet de recherche s'inscrit résolument dans la continuité des travaux entrepris autour des empreintes pédologiques dans le bassin versant, depuis le sol jusqu'aux archives naturelles.**

Les perspectives de recherche sur ce thème s'organisent autour de **trois niveaux de continuité** :

- des compléments à apporter sur des points mal traités ou sur des difficultés qui sont apparus au cours des travaux précédents. Il s'agit ici d'**études légères plutôt sur le court terme.**
- des **projets de moyen terme sur ce qui nous semble constituer des verrous majeurs.** La nature des difficultés ici repérées exige des projets de plus grande envergure (temps, moyen, collaboration) que ceux de la catégorie précédente. L'essentiel de ce qui devrait constituer nos activités de recherches futures est situé ici.
- des **perspectives de long terme sur des champs non encore ouverts** et qui nous apparaissent pourtant les prolongements naturels de ce que nous avons déjà effectué.

La figure 58 suivante présente de façon synthétique ces perspectives de recherches.

1. Des points faibles : compléments à apporter

1.1 Echantillonnage des sols et des roches : problèmes de variabilités spatiales

Nos travaux ont clairement mis en évidence l'importance de la phase d'échantillonnage des sols et des roches. Nous avons ainsi noté en particulier l'importance et la difficulté d'échantillonner les roches-mère des sols à l'échelle bassin versant. L'essentiel de nos raisonnements sur les états d'altération repose sur la comparaison entre sols et roche mère. Or dans de nombreux contextes (BV à lithologie contrastée, BV avec des formations superficielles comme substrat) cet échantillonnage s'est révélé délicat. Il convient donc de systématiser cette phase d'échantillonnage

De la même manière, l'échantillonnage des sols a toujours été mené sur une base typologique avec un libre choix laissé au pédologue de sélectionner les types de sols dominants. Cet échantillonnage par base d'expertise est évidemment nécessaire. Il sert de cadre à la relation paysage, organisation des sols. Cependant, une approche permettant de tester la représentativité des échantillons de sols nous semble également nécessaire. Nous avons vu par exemple que les modèles de mélange pour constituer les relations spectres infrarouge-concentrations sont basés sur un nombre très réduit d'échantillons (qui conditionnent donc fortement les résultats). Dans ce cadre une sélection par la typologie est une première approche utile, mais une sélection à base statistique doit la compléter.

De manière plus générale, nos travaux sur les capacités de discriminance de certaines pédosignatures souffrent d'un manque d'approche statistique. Nous avons testé la capacité de la signature infrarouge par des analyses de discriminance mais nous n'avons pas réalisé l'équivalent pour les autres approches clés (pyrolyse RE, TR, RPE). Pour ces méthodes, seules quelques répétitions ont été réalisées. Il nous semble donc primordial de combler ce défaut en réalisant une série de mesures prenant en compte de manière plus explicite la variabilité intra-type et donc en échantillonnant de manière plus resserrée les volumes pédologiques.

1.2. Des efforts à poursuivre sur certaines empreintes

1.2.1. Géochimie du P particulière

A l'issue de nos études sur la géochimie du P particulière des sols et des MES (Poulenard et al., 2008), nous avons proposé un schéma générale d'évolution des formes de P avec la pédogenèse. Ce

modèle reprend et complète des modèles du même type (Slaymaker et al., 2003; Filippelli et al., 2006; Filippelli, 2008). Ce modèle mérite à notre sens d'être testé. Pour ce faire deux grandes catégories de travaux sont à développer.

- A l'échelle intime, il s'agit de mieux comprendre la nature des phases porteuses de P dans les sols et les sédiments. Dans ce cadre une demande d'accès à la ligne 21 de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) pour étudier notamment la spéciation du P dans les sols et les sédiments du lac d'Anterne a été effectuée (Projet Investigation of P speciation in lake sediments by means of synchrotron based methods – Porteur. C. Giguët-Covex). Le projet a été accepté et un temps de faisceau d'une semaine a été dégagé en Avril 2011. L'utilisation du synchrotron devrait permettre de réaliser de véritables cartographies du P et des éléments associés et donc permettre de réaliser rapidement des bilans équivalents à ce que nous avons fait en couplant TEM-EDS. Comme dans notre expérience initiale, des mesures par spéciation chimique classique seront également réalisées.

- A l'échelle du bassin versant et des archives naturelles, un suivi des formes de P particulière circulant aujourd'hui dans un bassin versant de montagne et l'évolution de ces formes au cours du temps, archivées dans des sédiments de lacs est envisagé. A l'intérêt global de pouvoir disposer d'une empreinte pédologique d'altération se rajoute un intérêt environnemental plus général. En effet, de nombreux témoignages (encore à valider en partie) font état d'un changement trophique des petits lacs d'altitude depuis une trentaine d'années avec une « eutrophisation » débutante de ces lacs. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène (alvinage, dépôt atmosphériques azotés...). Cependant, ces systèmes étant P limités, c'est vraisemblablement une augmentation du flux entrant de P dans les lacs qui est à mettre en cause. En absence de pollution ponctuelle dans ces bassins versants d'altitude, une des hypothèses pour expliquer cette augmentation de flux est d'évoquer des changements de sources mobilisés avec une modification de la spéciation du P (accroissement du P biodisponible, du P organique...). Une opération de recherche sur ce thème global de l'eutrophisation des petits lacs d'altitude est en cours et nos travaux sur les formes de P dans les sols, les MES et les sédiments de lacs seront effectués dans ce cadre. Sur ce thème le collaborateur clef est évidemment Jean-Marcel Dorioz du CARRTEL.

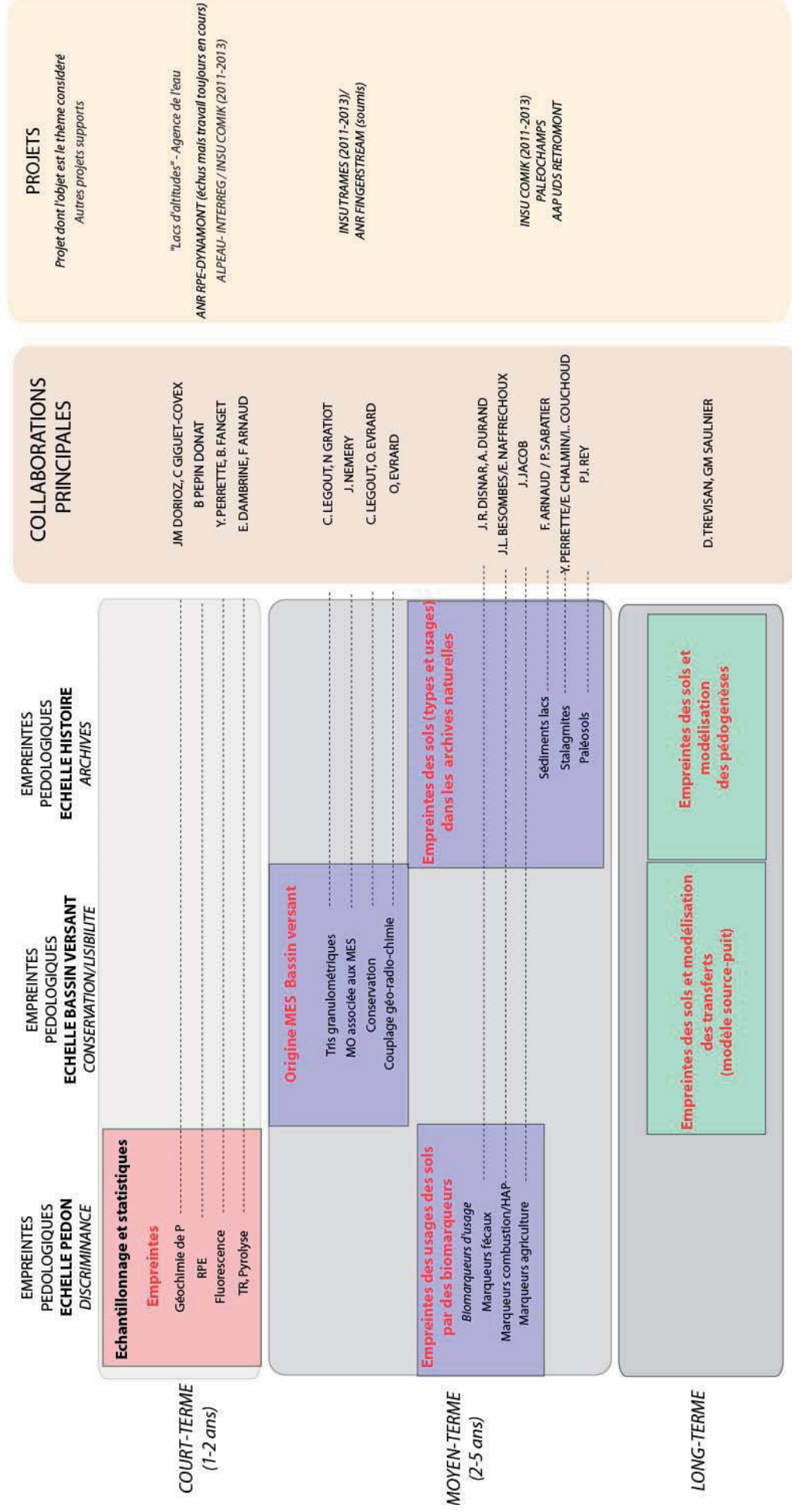


Figure 58. Perspectives de recherches

1.2.2. Résonance Paramagnétique Electronique

La Résonance Paramagnétique Electronique s'est révélée, au cours des travaux précédents une des méthodes les plus efficaces. Il s'agit en fait de la seule signature « organique » qui ait réuni les conditions d'existence d'une « pédosignature ». Les empreintes se sont en effet avérées discriminantes, stables, conservatives après passage en solution. Il n'en reste pas moins que la relative difficulté d'interprétation des spectres a fortement limité le nombre d'échantillons traités. Nous avons alors choisi une stratégie de tests des capacités de la RPE à constituer une empreinte en appliquant cette méthode à différents contextes (BV mercure, sols et stalagmites du Vercors, sols et sédiments de lacs du BV d'Antenne). Ces tests se sont avérés concluants. Compte tenu de l'absence de méthodes comparables pour tracer les sources de MO dans les bassins versants et du besoin d'un tel traceur, le développement de cette approche nous semble à poursuivre. Il y a là une méthode à développer permettant de répondre à des questions environnementales et pédologiques majeures.

Cependant, notre approche s'est basée sur un nombre d'échantillons très restreints. Nous avons donc été dans l'incapacité de véritablement suivre la réponse de la signature à la très forte variabilité spatiale et temporelle des Matières Organiques dans un Bassin Versant. De la même manière, nous ne l'avons appliquée que dans des contextes volontairement simplifiés (i.e. avec un nombre de sources réduites). Il est donc maintenant tout à fait légitime de chercher les limites de la capacité de discrimination dans des situations de haute diversité de sources mobilisées et sur des pas de temps compatibles avec la variabilité temporelle des MO.

Sur ce thème, la collaboration avec B. Pépin-Donat du Spram est nécessaire. C'est une condition *sine qua non* de sa poursuite.

1.2.3. Terres rares et pyrolyse RE : construction d'outils synthétiques

La géochimie des Terres Rares, leur évolution à l'échelle d'un sol et d'un bassin versant est un domaine extrêmement compliqué avec des combinaisons de processus d'altération, de complexation, d'état d'oxydation. Il existe une abondante littérature sur le sujet. Il y a ici un sujet de recherche complet. Or on a compris qu'il n'était pas dans nos objectifs d'étudier finement l'ensemble de ces processus. Nous n'avons cherché à constituer, en utilisant les terres rares, qu'un outil synthétique assez simple des niveaux d'altération. Cela conduit forcément à une vision simplificatrice de cette géochimie. L'enjeu est alors de vérifier la pertinence de l'outil et ses capacités sans risque de mauvaises interprétations en négligeant un paramètre essentiel. Une autre manière de poser la même question est de savoir quel est le degré de précision des informations susceptibles d'être obtenues en utilisant aussi grossièrement ces comparaisons entre distribution des TR dans les roches et dans les sols.

Pour la géochimie organique, le même constat s'impose. Etudier les transformations des matières organiques, la formation des précurseurs, l'occurrence des matières organiques récalcitrantes, suppose des études de mécanismes qui ne sont pas de notre objet. Il nous faut à nouveau dégager un outil global en simplifiant.

On constate que dans les deux cas, nous nous proposons de transformer des approches géochimiques précises pour en dégager un outil synthétique forcément simplificateur. Cette simplification est nécessaire pour que les outils soient adaptés à l'échelle de notre travail. Il reste qu'une meilleure connaissance de l'exportation des TR dans les grands types de sols dans nos contextes et l'équilibre entre les transferts en solution et particulaires est nécessaire pour mieux caler nos observations globales. Un tel travail sera prochainement mené en collaboration avec E. Dambrine, en profitant d'un dispositif de lysimétrie installé depuis de nombreuses années sur une séquence de sols de montagne types dans la vallée de Chamonix. Il s'agira de reprendre nos indicateurs (TR et Pyrolyse RE) et de suivre les exportations de matières issues de ces sols avec les mêmes paramètres.

1.2.4. Spectroscopie de fluorescence, matières organiques des sols et stalagmites

Nos travaux ont très vite montré que la spectroscopie de fluorescence des matières organiques issues des sols ne pouvait constituer une signature stable et discriminante de la couverture pédologique. Nous avons en effet montré que les conditions de mobilisation des matières organiques conditionnaient plus les signatures que la nature des sols ou des horizons considérés.

Or à une échelle totalement différente, nous constatons avec Yves Perrette, qu'il existe sur des stalagmites des évolutions de la fluorescence (de façon certaine liée à la Matière Organique des sols) qui semblent directement répondre à des modifications du système pédologique. Sur des stalagmites couvrant plusieurs phases glaciaires-interglaciaires, le signal de fluorescences (quantitatif et qualitatif) est en effet parfois directement corrélé soit au signal isotopique O18 (soit un marqueur de conditions pluviométriques), soit au signal ^{13}C (Yves Perrette- com. Pers). Il y a donc, à cette échelle, une relation entre climat et fonctionnement de la couverture pédologique qui se traduit par des modifications attestées de la fluorescence de la MO soluble issus des sols et piégés dans les stalagmites. Autrement dit, ce qui, à l'échelle de nos expériences, semblait non discriminant et non stable, constitue sans aucun doute une empreinte pédologique possédant une très forte signification environnementale. Cette différence s'explique évidemment par un jeu d'échelle complexe. A chaque échelle temporelle et spatiale, les processus expliquant la mobilisation des humiques sont évidemment de nature diverse. On voit cependant ici la difficulté du processus de calibration par l'actuel des rétro-observations sur des pas de temps totalement différents.

Dans notre procédure, il était attendu que des signatures perdent de leur efficacité en passant des petites échelles (échelle du pédon, échelle de l'événement) vers les grandes (échelle du bassin-versant, échelle du siècle...). On constate que ce passage, cette prise de recul, conduit parfois à l'inverse à redonner du sens à grande échelle à des empreintes qui en avaient, semble-t-il, peu à petite échelle.

De manière moins générale, ces résultats nous conduisent naturellement à reprendre nos études sur l'évolution des fluorescences des MO issus des sols mais en privilégiant des approches très intégratrices et très synthétiques à l'échelle bassin-versant et à l'échelle saisonnière ou annuelle. Ces travaux sont largement initiés i) sur notre site de grotte lysimètre des Elaphes, ii) dans le cadre du post-doctorat de Thibault Blondel sur la fluorescence des MO dans les grottes de Choranche (papier en cours de Thibault Blondel) et iii) dans le cadre des travaux de thèse de Gregory Tixier dans le cadre du programme ALPEAU.

2. Des verrous clés : chantiers prioritaires

2.1. Empreintes pédologiques dans les MES des réseaux hydrographiques : tris granulométriques et conservation des signatures

2.1.1 Un point fondamental : les tris granulométriques

Lors de l'application des signatures, définies dans les sols, aux matières en suspension, nous avons repéré un problème majeur de granulométrie. En effet les transferts de matières particulaires conduisent forcément à des tris granulométriques. Les distributions de tailles des particules des sédiments et MES sont d'une part toujours différentes de ce qu'elles sont dans les sources de sédiments (fraction non-mobilisée) mais d'autre part variables au cours du transfert dans le réseau avec des dépôts liés à la taille, au degré d'agrégation, à la vitesse du flux...

Or, l'essentiel de nos empreintes est dépendant de la taille des particules. En effet, il est évident que les concentrations en TR, la distribution des familles pyrolytiques, les groupements

fonctionnels entrant en agitation en infra-rouge, sont différents selon les tailles granulométriques considérées. Il y a donc un risque majeur dans notre procédure de « fingerprinting » : que l'évolution des signatures reflètent plus les variations granulométriques que les changements de sources.

Pour limiter cet effet, nous avons toujours cherché à faire correspondre grossièrement les fractions granulométriques des sources (sols) et des MES. C'est sur la fraction inférieure à 50µm que nous avons raisonné pour au moins éviter un effet de dilution des signatures par les sables. Cette stratégie est la stratégie classique de toutes les recherches équivalentes (cf Walling et Collins, 2005) qui se heurtent inévitablement à cette difficulté.

Un travail sur la distribution de nos signatures (DRIFT, TR, pyrolyse RE) dans les fractions granulométriques des sols et des MES en vue de la constitution d'une stratégie de correction des signatures doit être entrepris. Dans un certain nombre de travaux de fingerprinting sur base géochimique (Collins et al., 2008 par exemple), une méthode pour améliorer les choses consiste à normaliser les valeurs obtenues par un élément considéré comme n'étant porté que par la fraction argileuse (souvent le scandium). Ce protocole (ou une démarche approchée avec une correction des signatures par la teneur en argile) est à étudier et à réadapter pour les approches spectroscopiques. Cela suppose des opérations relativement lourdes sur la relation taille des particules-signatures. Comme précédemment, l'équilibre entre le développement d'une approche opérationnelle (mais simplificatrice) et l'étude détaillée des distributions (mais difficilement utilisable à l'échelle du paysage) sera à rechercher

2.1.2 Conservation des signatures dans le réseau

La conservation du signal dans le réseau hydrographique est évidemment la question clef de l'ensemble de notre démarche. Nos stratégies pour répondre à cette question sont multiples avec des approches indirectes basées notamment sur la vérification de la conservation d'une signature sur des micro-bassins versants ne mobilisant qu'une source unique. Une autre approche que nous avons développée pour tester la stabilité de nos empreintes spectroscopiques a consisté à réaliser des expériences de conservation avec des incubations de sols et de sédiments dans la rivière. Ces mesures présentent des limites difficiles à dépasser (constitution des sacs à incubation, porosité de ces sacs qui doivent favoriser les échanges sans conduire à des pertes de matériaux, position de ces sacs dans le réseau hydrographique..) propres à toutes approches expérimentales. Cependant, cette approche nous semble, au bilan, irremplaçable en ce sens qu'elle est la seule réponse directe à notre hypothèse fondamentale. Cette approche devra donc être développée (sans doute en améliorant un certain nombre de points ci-dessus) et appliquée à des empreintes que nous n'avons pas testées jusqu'ici (géochimie minérale, organique) et sur des pas de temps beaucoup plus longs que ceux jusqu'alors utilisés.

2.1.3. Validation croisée avec les méthodes géochimiques utilisant les radioéléments

Pour ce qui concerne l'origine des MES, il est important évidemment de ne pas oublier qu'une méthode « classique » existe utilisant une combinaison de mesures géochimiques (essentiellement traces et radioéléments) et de statistiques (Collins et Walling, 2005). Notre approche pédologique du « fingerprinting » doit naturellement être comparée à cette stratégie de référence. Une telle comparaison a déjà été réalisée partiellement en collaboration avec O. Evrard, dans le cadre de l'étude des bassins versants du lac de Cointzio au Mexique. Il importe de coupler cette comparaison avec les deux questions (tris granulométriques et conservation des empreintes) précédentes. En effet les méthodes dites classiques ne sont pas exemptes des mêmes problèmes mais des stratégies de réponses à ces questions sont déjà en place. De plus, il nous semble que, globalement, l'association de nos approches (notamment spectroscopique) avec ces méthodes constitue un plus. La stratégie visant à coupler i) des approches avec des empreintes ayant un sens pédologique, ii) des mesures spectroscopiques peu coûteuses et donc réalisables sur un grand nombre de sources et de MES (donc par exemple à l'échelle de la crue) et iii) des mesures géochimiques de références permettant

notamment d'estimer des temps de transit (^7Be , ^{137}Cs , ^{210}Pb), nous semble l'approche à développer. C'est par ce couplage que les verrous limitant l'utilisation du fingerprinting seront levés. Nous pensons également que c'est par cette voie, qu'une utilisation du traçage de sources dans les modèles de transfert et d'érosion sera rendue possible (cf vers de nouveaux horizons...)

2.1.4. Un projet : traçage de l'origine des MES et des matières organiques associés dans des BV

Les points ci-dessus nécessitent la réunion de compétences très diverses : hydrologie, métrologie environnementale, modélisation hydrologique, sédimentologie, géochimie, radiochimie.

Un tel consortium s'est mis en place et un projet ANR (Fingerstream) reprenant, entre autres, les éléments ci-dessus a été récemment déposé par Olivier Evrard. Il vise explicitement à développer les méthodes de « fingerprinting » de l'origine des MES. Les bassins versants d'application, sont les bassins versants des Alpes du Sud (dans lequel le sous BV du galabre déjà étudié), très connus et très bien suivis par l'équipe RIVER du LTHE et un bassin versant tunisien suivi par l'UMR LISAH de Montpellier.

Les approches que nous avons développées (DRIFTS, Rock-Eval, TR) comme traceur pédologique y ont toute leur place.

Par ailleurs un projet plus directement lié aux questions de granulométrie et de conservation (Projet INSU EC2CO TRAMES) et porté par C. Legout va se mettre en place très prochainement.

2.2. Empreintes des sols dans les archives naturelles : passage de pédosignatures d'état à des pédosignatures d'usage

2.2.1. Nécessité de développer des signatures d'usage des sols

Les empreintes que nous avons utilisées dans les archives naturelles, malgré leurs limites, nous ont permis de reconstituer une partie de l'histoire des sols. Nous avons ainsi observé les phases de pédogenèses initiales, les phases de pédogenèses progressives, le développement de la podzolisation. Il est évident que ces empreintes doivent être utilisées dans d'autres contextes et que c'est l'augmentation des cas étudiés qui permettra i) de tester les capacités réelles et les limites de ces signatures et ii) de comprendre l'évolution des sols à l'holocène. En revanche nos empreintes n'ont été capables de mettre en évidence des activités humaines que de façon très indirecte. Il nous manque de façon évidente des marqueurs d'usages des sols non équivoques et utilisables dans les archives. Parmi les approches éventuellement utilisables, l'utilisation de biomarqueurs (notamment de la fraction lipidique) nous semble très nettement l'approche à développer. En effet, il existe de très nombreux travaux sur les lipides dans les sols et les sédiments (cf état de l'art).

Il est ici important de préciser que, comme dans les cas précédents, notre objectif, n'est en aucun cas, de faire des recherches originales sur de nouveaux biomarqueurs. Des recherches existent sur ces domaines et nous souhaitons simplement utiliser les marqueurs lipidiques qui ont fait leurs preuves. Evidemment leur utilisation dans notre contexte (transferts des sols aux sédiments et aux stalagmites) suppose de nouveaux travaux sur leur occurrence, leur devenir, leur archivage. Une première série de travaux, en collaboration avec des géochimistes et chimistes spécialistes de ces marqueurs, nous a permis d'une part de vérifier la présence de biomarqueurs dans les sols dans des situations types puis de sélectionner les biomarqueurs cibles qui semblent les plus pertinents pour nos futurs travaux et enfin de nous « faire la main » sur l'utilisation de ces outils.

2.2.2. Résultats préliminaires sur les biomarqueurs comme pédosignatures d'usages

a) La miliacine dans les sols comme marqueur d'agriculture

Jeremy Jacob (CNRS-ISTO Orléans) est sans aucun doute le géochimiste français leader sur ces questions de biomarqueurs. Il a notamment développé l'utilisation de la miliacine (un des pentacyclique triterpène méthylether) comme marqueur non équivoque de la présence du millet cultivé (*Panicum Miliaceum*) (Jacob et al., 2007; Jacob et al., 2009)). Parmi ces travaux sur ce composé et en utilisant une carotte de sédiment du lac du Bourget étudié par F. Arnaud, il a montré la présence massive de miliacine (et donc de millet cultivé) entre 3500 et 2500 cal B.P. (Jacob et al., 2009).

A la suite de ces travaux, nous avons entrepris conjointement une recherche de ce même biomarqueurs dans les sols. Notre hypothèse consistait à chercher dans l'environnement proche du site sous-lacustre de Grésine dans lequel des graines de Millet de l'âge du Bronze ont été trouvées.

Une trentaine de sites ont été étudiés (Figure 59). Il en ressort les conclusions suivantes :

- certains sols contiennent de la miliacine dans des concentrations très significatives
- les concentrations en miliacine sont distribuées dans les sols avec généralement un pic en surface et un pic en profondeur
- les sols que nous avons choisis comme difficilement cultivables (soit pour des raisons morphologiques, soit pour des raisons pédologiques) et qui constituaient en fait des témoins négatifs se sont bien avérés sans miliacine
- il existe une géographie de la distribution de la miliacine qui dessine un paléo-terroir à miliacine autour du site de grésine



Figure 59. Distribution de la Miliacine dans les sols du terroir de Brison Saint-Innocent

Ces premiers travaux doivent être affinés (datation de la miliacine elle-même, recherche des limites du terroir à miliacine...). Cependant, le fait de retrouver le marqueur dans les sols, d'être capable de redessiner (même grossièrement) les zones cultivées vraisemblablement il y a 2500-3000

ans, nous semble un résultat très positif. En associant ce type de recherche spatiale sur les sols avec une recherche sur archives datables (sédiments de lacs dans ce cas) on obtient un calage paléoenvironnemental spatial et temporel potentiellement très riche.

b). Des sucres (levoglucosan, mannosan) dans les sols comme marqueur de combustion

Les feux d'origine anthropique ont eu un impact majeur sur les milieux de montagne et sur les sols et ce depuis le néolithique jusqu'à aujourd'hui (Carcaillet et Brun, 2000; Vannière et al., 2008). Ils témoignent d'activités aussi diverses que la déforestation, l'écobuage, le charbonnage. Pendant la combustion, la décomposition de la cellulose donne naissance à toute une série de traceurs moléculaires de la famille des sucres, notamment le 1,6-anhydride of glucose dénommé levoglucosan et, dans une moindre mesure, d'autres monosaccharides (e.g., galactosan, mannosan) (Puxbaum et al., 2007; Fabbri et al., 2009; Kuo et al., 2008). Selon le type de combustion et le type de combustibles, ces produits sont dans des rapports distincts. Ces traceurs émis lors des combustions sont dispersés dans l'environnement notamment dans l'atmosphère. Les chercheurs travaillant sur les pollutions atmosphériques utilisent ces composés comme marqueurs de combustion. Une première série d'expériences, réalisées en collaboration avec JL Besombes et N. Pissot (LCME), nous a permis de mettre en évidence la présence de levoglucosan et de mannosan dans des sols proches de charbonnières du Vercors ou dans des sols d'anciennes charbonnières. Elias et al., (2001) ont par ailleurs montré que le levoglucosan pouvait être utilisé dans des sédiments de lacs pour reconstituer l'histoire des feux. Il existe donc un marqueur discriminant non équivoque, s'accumulant dans les sols et, d'après la littérature, conservatif. Son utilisation dans les sols, sédiments lacs et stalagmites doit être développée.

e). Des marqueurs fécaux comme empreintes : coprostanol et al.

Dans les Alpes et plus généralement en zones de montagne, l'activité humaine structurante sur l'environnement et ayant un grand impact sur les sols et la végétation est sans nul doute l'activité pastorale. C'est toujours la mise en place puis le développement de cette activité qui sert à expliquer les évolutions récentes (cf nos propres travaux sur l'érosion dans les Andes et la Sierra Madre Occidentale ; Poulenard et al., 1996 ; Poulenard et al., 2001) ou passées du milieu (et notamment de l'érosion). Or, pour ce qui concerne le passé, il n'existe pas de moyen direct pour reconstituer l'histoire des charges pastorales (en quantité et en qualité). Depuis longtemps, les scientifiques travaillant sur les pollutions par les matières fécales (suivis des eaux en sortie de STEP, contamination des élevages conchilioles) ont développé des traceurs fécaux (Leeming et al., 1996). Parmi ceux-ci, les plus utilisés comme marqueurs quantitatifs de la présence de matière fécal sont les stérols et stanols et les acides biliaires (Elhmmali et al., 2000; Tyagi et al., 2007; Tyagi et al., 2008; Tyagi et al., 2009; Venkatesan et Kaplan, 1990; Venkatesan et Mirsadeghi, 1992; Puglisi et al., 2003). En fait il existe toute une série de produits issues de la dégradation des stérols (dont le cholestérol) en stanols par les microorganismes du tractus digestif. Le coprostanol (5b-stanol) est souvent le plus commun de ces marqueurs. Il a longtemps été considéré comme un indicateur des contaminations fécales humaines (ou canines) (Leeming et al., 1996). Des travaux récents montrent qu'il n'en est rien et qu'il est également très abondant dans les fecès des bovins et ovins (Tyagi et al., 2008). Des recherches sont en cours pour trouver les ratios entre les différents marqueurs fécaux (coprostanol, epicoprostanol, cholestérol, cholestanol, stigmastérol, stigmastanol) permettant de distinguer les espèces. De nombreux chercheurs se penchent plutôt vers les acides biliaires qui sont, semble-t-il, plus discriminants (I.D. Bull et al., 2002). La séparation et l'identification de ces acides sont encore délicates. Une collaboration avec JR Disnar de ISTO est en cours sur ce sujet, ISTO ayant déjà beaucoup travaillé dans ce domaine. De manière plus simple et sans chercher dans un premier temps à véritablement discriminer les espèces, nous avons mis en place (avec les collègues du LCME) les méthodes permettant le dosage des stérols et stanols dans les sols, sédiments de lacs et stalagmites. Une première série de tests sur des sols d'alpage présentant des gradients de charge pastorale fort bien connus nous permet d'établir des

relations entre concentrations en sterols et stanols et pression pastorale. L'application de ces méthodes à des fumiers anciens (pour vérifier le caractère conservatoire des traceurs) puis à des archives sera réalisée dans le cadre de notre projet.

2.2.3. Un projet : reconstitution des types et des usages anciens des sols de montagne dans des archives naturelles

La combinaison des empreintes pédologiques d'état et de ces nouveaux marqueurs moléculaires d'usage des sols devrait permettre d'écrire une nouvelle histoire de la relation climat-milieu-homme dans ces environnements de montagne. Un tel projet est par essence là encore multidisciplinaire. On a vu qu'il nécessite par exemple des compétences en archéologie de montagne, en chimie moléculaire, en sédimentologie, en palynologie. Il nous semble cependant que le pédologue doit y avoir toute sa place. C'est par essence un projet global à forte connotation pédologique. Un tel regroupement de compétences est aujourd'hui possible tant au sens de la fédération FLAME, qu'avec le réseau de collaborations nouées autour du projet PYGMALION. De nouvelles collaborations sur ce vaste sujet voient actuellement le jour avec l'apport par exemple de compétences en analyse du matériel génétique archivé (dans les sols et dans les sédiments). Le projet RETROMONT (2011-2013) (financement UDS et DIPEE INEE) qui vise à coupler ces différents outils dans différents petits bassins versants subalpins (lac d'Anterne, Las du Pontet, Lac d'Allos) constitue en ce sens un pas important. Pour ce qui concerne la reconstitution des activités agricoles anciennes par archivage de molécules dans les sols, c'est le projet Paléochamps (2011-2012) (projets AIR Archéométrie) qui devrait permettre des avancées significatives. Dans les spéléothèmes, le croisement des indicateurs pédologiques d'état des sols et d'usage (HAP et autres marqueurs moléculaires) sera au cœur du travail de thèse de Marine Quiers (2011-2014) qui débutera en octobre 2011.

L'apport des archives naturelles de type sédimentaire à la reconstitution de l'histoire des sols (état et usage) nous semble maintenant bien établi. Il convient de poursuivre leur utilisation. Il n'en demeure pas moins que l'archivage d'informations de nature paléoenvironnementale au sein même des sols nous semble incontournable. Nous avons constaté que l'étude de paléosols enfouis permet de valider ou de compléter l'information pédologique acquise sur sédiments. Bénéficiant là encore du concours de PJ Rey, nous travaillons sur des paleosols du col du petit Saint Bernard à affiner notre modèle de développement des sols subalpins pendant l'holocène en étudiant par exemple les podzols enfouis de l'optimum pédologique holocène. Un couplage sédiments de lacs, paléosols nous semble aujourd'hui potentiellement très fécond et doit à notre sens être recherché. Par ailleurs, les travaux sur les marqueurs moléculaires d'usage (par exemple milliaccine) mettent en évidence les questions de mémoire des sols actuels. Il est certain que les sols (même non enfouis) contiennent des informations clefs sur le fonctionnement des écosystèmes passés. Lire ces informations suppose en fait essentiellement de travailler la question de la datation des sols et de la datation de certains constituants organiques et minéraux néoformés dans la couverture pédologique. Il n'est pas dans notre objectif de travailler sur ces questions. Cependant nous notons des avancées à la fois sur la question de la datation des mises en place des sols (Favilli et al., 2008; Favilli et al., 2009; Egli et al., 2010) et sur les datations moléculaires (Drenzek et al., 2007; Vonk et al., 2008; Wiesenberger et al., 2010). Ces méthodes pourraient, à terme, permettre des travaux nouveaux sur pédotraceurs, pédosignatures et évolution des sols.

3. Vers de nouveaux horizons

Un projet de recherches contient naturellement des phases de natures diverses : des projets déjà quasiment engagés et des perspectives de long terme encore plus ou moins incertaines. Concernant les perspectives encore lointaines à donner à notre travail, il nous apparaît qu'elles devraient être centrées autour des questions de modélisation. Nous avons bien conscience que c'est un point de vue classique chez les naturalistes de supposer la modélisation comme perspectives de long terme et que bien souvent cette volonté reste un vœu pieux. Il nous semble pourtant que, dans le cas qui nous préoccupe, les possibilités de couplage avec la modélisation vont au-delà d'une simple résolution de principe.

En effet, notre travail sur l'utilisation des empreintes pédologiques constitue une contribution à deux domaines dans lesquels la modélisation est actuellement très active :

- transfert de matières à partir de zones sources contributives
- trajectoires d'évolution des écosystèmes sous facteur de forçage

3.1. Empreintes pédologiques et modélisation des zones sources contributives

Il nous semble que notre approche, en permettant de repérer les zones sources de MES ou de matières organiques (intéressants en eux-mêmes mais aussi en tant que phases porteuses de différents polluants) pourrait contribuer, comme d'autres techniques de traçage (Walling et A.L. Collins, 2008) à une meilleure gestion des bassins versants. Il est néanmoins certain que pour cet objectif, c'est le couplage de ce type d'informations avec des modèles de transferts distribués qui possède un fort potentiel.

Deux stratégies nous apparaissent ici à développer.

- d'une part une validation croisée entre modélisation et traçage pour repérer les zones sources contributives. Nous avons participé par exemple, dans le cadre des travaux menés sur le transfert des bactéries fécales sur l'alpage de Bises, à ce type d'approche. En l'occurrence D. Trevisan a réalisé un croisement d'un modèle de distribution des bouses de vaches et d'un modèle hydrologique distribué (mettant en évidence les zones de ruissellement) pour mettre en évidence les zones susceptibles d'émettre des bactéries (D. Trevisan et al., 2010) . On a ici réalisé une cartographie des zones émettrices qu'il aurait été bon de comparer à des traceurs géochimiques. Dans le contexte d'émission de MES et de matières organiques et toujours en collaboration avec Dominique Trevisan du CARRTEL, c'est ce type de démarche que nous souhaiterions tester.
- d'autre part, dans certains contextes, c'est, directement le résultat des traçages pédologiques qui doivent être utilisés lors des phases de modélisation. On connaît la difficulté de modéliser les transferts de MES à l'échelle d'un bassin versant. En contribuant à la définition (spatiale et typologique) des zones émettrices nous devrions contribuer à l'amélioration de certains modèles. Un travail dans ce sens avec les modélisateurs du LTHE nous semble devoir être mené à moyen ou long terme.

3.2. Empreintes pédologiques et modélisation des trajectoires d'évolution des sols

Deux articles récents viennent de faire des revues bibliographiques sur la modélisation de la genèse des sols (Minasny et al., 2008; Sommer et al., 2008). Ces articles font la suite du Workshop « modelling of pedogenesis » qui a eu lieu en octobre 2006 à Orléans. Cela témoigne d'un regain d'intérêt pour les questions de modélisation de la trajectoire d'évolution des sols. Il est très clair que les pédologues sont ici interpellés par les autres disciplines des sciences de la nature qui sont en train de constituer des modèles d'évolution des écosystèmes sous forçage. Or il est évident que notre

discipline souffre de méconnaissances sur le facteur temps en général et en particulier sur les vitesses des processus pédologiques, sur les processus progressifs, sur les processus abrupts après telle ou telle modification.... Depuis déjà longtemps des modèles d'évolution des sols existent (Minasny et al., 2008) qu'il soit sur des bases thermodynamiques, de bilans de masse... Force est de constater qu'après avoir été assez largement abandonnés, des travaux nouveaux se développent pour améliorer ces modèles. Or il est certain que les efforts de la communauté en ces domaines doivent s'appuyer sur des situations favorables où l'on dispose d'informations pour calibrer et valider les modèles. Minasny et al, 2008 rappellent les objectifs de la constitution de ces modèles: "Pedogenesis models should give us answers to: how does soil form, how does it evolve, where does it come from and how long does it take to reach this state?" Il nous semble que notre approche, en offrant des données paléopédologiques continues, peut et doit contribuer à répondre à ces questions.

Publications et communications
scientifiques

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

A23. Poulenard J., Legout C. , Némery J., Bramorski J. , Navratil O., Fanget B., Perrette Y. Estèves M. **2012** Tracing Sources of Sediments During Flood Events by Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform (DRIFT) : a Case Study in Highly Erosive Mountain Catchment (South French Alps). **Journal of Hydrology. In Press**

A22. Giguët-Covex C., Arnaud F., Enters D., **Poulenard J.**, Millet L. , Francus P., David F., Rey P-J, Wihlem B., Delannoy J.J., Frequency and intensity of high altitude floods over the last 3.5 ka in NW European Alps. **Quaternary Research. In Press**

A21. Podwojewski, P. **Poulenard, J.**, Nguyet Minh Luu, de Rouw, A., Nguyen Van Thiet, Pham Quang Ha and Tran Duc Toan. **2011** Climate and vegetation determine soil organic matter status in an alpine inner-tropical soil catena in the Fan Si Pan Mountain, Vietnam. **Catena.** 87 (2) 226-239

A20. Giguët-Covex C., Arnaud F., **Poulenard J.**, Disnar JR, Delhon C., Francus P., David F., Mourier B., Enters D., Rey PJ., Delannoy J.J., **2011** Changes of erosion patterns during the Holocene in a currently treeless subalpine catchment inferred from lake sediment geochemistry (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). **The Holocene.** 21(4) 651–665

A19. Evrard O., Némery J., Gratiot N., Duvert C., Ayrault S., Lefèvre I., **Poulenard J.**, Prat C., Bonté P., Esteves M. **2010** Sediment dynamics in soils and rivers of subtropical highland catchments of central Mexico. **Geomorphology.** 124 42-54

A18. Mourier B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Williamson D. **2010.** Soil evolution and subalpine ecosystem changes in the French Alps inferred from geochemical analysis of lacustrine sediments. **Journal of Paleolimnology.** 44 (2) 571-587

A17. Trevisan D., Dorioz JM, **Poulenard J.**, Quetin P., Prigent-combaret C., Merot P., **2010.** Mapping of critical source areas for diffuse fecal bacterial pollution in extensively grazed watersheds. **Water Research.** 44, 3847-3860

A16. Giguët-Covex C., Arnaud F., **Poulenard J.**, Enters D., Reyss J.L., Millet L., Lazzaroto J., Vidal. O., **2010** Sedimentological and geochemical records of trophic state and hypolimnetic anoxia in a large hard-water lake (Lake Bourget, French Alps). **Journal of Paleolimnology.** 43 (1), 171-190

A15. Poulenard J., Perette Y., Fanget B., Quetin P., Trevisan D., Dorioz JM. **2009** Infrared tracing of sediment sources in a rural watershed. **Science of Total Environment.** 407 2808-2819

A14. Texier S., Prigent-Combaret C., Gourdon M.-H., Poirier M.-A., Faivre P., Dorioz J.-M, **Poulenard, J.**, Jocteur-Monrozier L., Moëgne-Loccoz Y., Trevisan D. **2008.** Persistence of Culturable Escherichia coli Fecal Contaminants in Dairy Alpine Grassland Soils. **Journal of Environmental Quality** 37 2299-2310

- A13. Poulenard J.,** Dorioz J.M., Elsass F. **2008** Analytical electron-microscopy fractionation of fine and colloidal particulate-phosphorus in riverbed and suspended sediments. **Aquatic Geochemistry**. 14 (3) 193-210
- A12. Mourier B., Poulenard J.,** Carcaillet C., Chauvel, C. Faivre P., **2008** Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. **Geoderma**. 145 107-120
- A11. Perrette Y., Poulenard J.,** Saber A.I., Guittonneau S., Fanget B., **2008** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: occurrence and use for analyzing past environments. **Chemical Geology**. 251, 67-76
- A10. Descroix L.,** González Barrios J.L., Viramontes D., **Poulenard J.,** Anaya E., Esteves M., Estrada J. **2008**, Gully and sheet erosion on subtropical mountain slopes: Their respective roles and the scale effect. **Catena** 72 (3) 325-339
- A9. Bartoli F., Poulenard J.,** Schouller E. **2007**. Influence of allophane and organic matter contents on surface properties of Andosols. **European Journal of Soil Science**. 58, 450–464
- A8. Dorioz J.M.,** Wang, D., **Poulenard J.,** Trévisan D. **2006** - The effect of grass buffer strips on phosphorus dynamics - A critical review and synthesis as a basis for application in agricultural landscapes in France. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 117, 4-21
- A7. Gros, R., Poulenard, J.,** Jocteur Monrozier, L., Faivre, P. **2006** - Soil physico-chemical changes following application of municipal solidwaste leachates to grasslands. **Water, Air and Soil Pollution**, 169, 1-4, 81-100.
- A6. Poulenard J.,** Michel J.C., Bartoli F., Portal J.M., Podwojewski P. **2004** - Water repellency of volcanic ash soils from Ecuadorian Páramo : effect of water content and characteristics of hydrophobic organic matter. **European Journal of Soil Science** 55, (3), 487-496
- A5. Poulenard J.,** Podwojewski P., Herbillon A.J. **2003** - Characteristics of non-allophanic Andisols with hydric properties from the Ecuadorian páramos.- **Geoderma** 117, (3-4), 267-281
- A4. Poulenard J.,** Bartoli F., Burtin G. **2002**- Shrinkage and drainage in volcanic soil aggregates : a structural approach using air under vacuum drying kinetics and mercury porosimetry.- **European Journal of Soil Science**. 53, (4), 563-574
- A3. Podwojewski, P., Poulenard, J.,** Zambrana, T., Hofstede, R. **2002**- Overgrazing effects on vegetation cover and volcanic ash soil properties in the páramo of Llangahua and La Esperanza (Tungurahua, Ecuador).- **Soil Use and Management** 18, (1), 45-55
- A2. Poulenard J.,** Podwojewski P., Janeau J.L., Collinet J. **2001**- Effects of tillage and burning on hydrodynamic properties of volcanic ash soil in Ecuadorian páramos.- **Catena** 45, 185-207
- A1. Poulenard J.,** Herbillon, A.J. **2000**.- Sur l'existence de trois catégories d'horizons de référence dans les Andosols.- **Compte Rendus Académie des Sciences. Série IIa**. 331, 651-657

Chapitres de livres

C8. Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Blondel T., Lombard C., Protière M., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguët-Covex C., 2011 . Traçage de la Matière Organique Naturelle à l'échelle de bassins versants In : **La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Volume II. Applications.** P. Bertrand (ed). Collection Grenoble Sciences. *Sous presse*

C7. Rey P.J., Batigne-Vallet C., Collombet J., Delhon C., Martin L., Moulin B., **Poulenard J.**, Scoccimaro N., Sordoillet D., Thiébault S., Treffort J-M., **2010.** Approche archéologique et environnementale des premiers peuplements alpins autour du col du Petit-Saint-Bernard (Savoie, vallée d'Aoste) : un bilan d'étape. In : **Archéologie de la montagne européenne.** Actes du colloque *Archéologie de l'espace montagnard: confrontation d'expériences européennes*, Gap : France (2008) Bibliothèque d'Archéologie méditerranéenne et Africaine. Editions Errance. 197-210

C6. Poulenard J., Podwojewski P. **2006.** Alpine soils. In: **Encyclopedia of Soil Science.** Rathan Lal Editor. Marcel Dekker Inc. New York

C5. Podwojewski P., **Poulenard J.** **2006.** Paramos soils. In: **Encyclopedia of Soil Science.** Rathan Lal Editor. Marcel Dekker Inc. New York

C4. Grimaldi C., Dorioz J.-M., Lefrançois J., **Poulenard J.**, Macary F., Gascuel-odoux C., **2006** - De l'intérêt de coupler les approches *bassin versant* et *cours d'eau* dans des petits bassins versants en zone d'élevage. In : **Qualité de l'eau en milieu rural** ; Mérot P. coord., INRA Collection Up date, p. 67-73.

C3. Poulenard J., Gonzales Barrios J.L., Viramontes D., Descroix L., Janeau J-L. **2005** Un encroûtement des sols limitant l'infiltration : introduction. In : **La Sierra Madre occidentale : un château d'eau menacé.** Descroix Luc (ed.), Estrada J. (ed.), Gonzales Barrios J.L. (ed.), Viramontes D. (ed.). Paris (FRA) : IRD, 2005, p. 156-169.

C2. Gonzalez Barrios J.L., Descroix L., **Poulenard J.**, Plenecassagne Alain, Macias L., Boyer C., Bollery A. **2005.** Des conditions favorisant une érosion et un ruissellement en nappe. In **La Sierra Madre occidentale : un château d'eau menacé.** Descroix Luc (ed.), Estrada J. (ed.), Gonzalez Barrios J.L. (ed.), Viramontes D. (ed.). Paris (FRA) : IRD, 2005, p. 171-186.

C1. Viramontes D., Anaya E., Garcia C., **Poulenard J.**, Barral Henri, Macias L., Rodriguez Camarillo M.G. **2005.** Trop de bétail et trop de bûcherons : une économie minière. In : **La Sierra Madre occidentale : un château d'eau menacé.** Descroix Luc (ed.), Estrada J. (ed.), Gonzalez Barrios J.L. (ed.), Viramontes D. (ed.). Paris (FRA) : IRD, 2005, p. 191-200.

Articles dans des revues nationales avec comité de lecture

B5. Poulenard, J. Lefrançois, J., Quétin, P., Grimaldi, C., Millery, A., Dorioz J.M., **2007**. Origine des matières en suspension dans les bassins versants ruraux. Conséquence pour le transport et la biodisponibilité du phosphore particulaire. **Oceanis**. 33 (1-2) 223-241

B4. Dorioz J.M., Poulenard J., 2007. Le système de transfert du phosphore dans les bassins versants ruraux: flux et stocks, rôle de l'hydrologie et relations avec l'occupation de sols. **Oceanis**. 33 (1-2) 123-146

B3. Viramontes D., Descroix L., Bollery. A., Poulenard J. 2002.- Comportement hydro-érosif des sols de la Sierra Madre Occidentale: processus hydrologiques et évolution du milieu. **Géomorphologie**. 3, 239-252

B2. Perrin J.L., Fourcade B., Poulenard J., Richard D., Sierra A. 2000 . – Quito face à un risque d'origine naturelle : les laves torrentielles. **Revue de Géographie Alpine**, 2, 43-57

B1. Poulenard J., Descroix L., Janeau J.L., **1996 .** - Surpâturage et formation de terrassettes sur les versants de la Sierra Madre occidentale (Nord-Ouest du Mexique).- **Revue de Géographie Alpine**, 2, 77-86

Articles dans des revues nationales sans comité de lecture

D9. Gascuel-Oudou C., Dorioz J.M., Merot Ph, Massa F., Grimaldi C., Poulenard J., 2008. Rôle des prairies dans les pollutions diffuses. Effet de la localisation et des bordures (haie, dispositifs enherbés, berges). **Fourrages**. 192, 409-422.

D8. Poulenard J., Podwojewski P. **2006.** Les sols des páramos Andins : changement d'usage et dégradation, conséquences sur l'érosion et sur la dynamique de l'eau. **Lettre du Changement global**. 19. 68-47

D7. Podwojewski Pascal, Poulenard J. 2004. Stockage du carbone dans les sols des paramos andins et conséquence des mises en usage sur les teneurs en carbone et l'érosion. In : Roose Eric (ed.), De Noni Georges (ed.), Prat Christian (ed.), Ganry F. (ed.), Bourgeon G. (ed.). Gestion de la biomasse, érosion et séquestration du carbone **Bulletin du Réseau Erosion** 23, p. 262-273.

D6. Descroix L., Viramontes D, Gonzalez-Barrios J.L., Nouvelot J.F., Anaya E., Poulenard J., 2002 – Les ressources en eaux de la Sierra Madre Occidentale : variabilité et évolution avec la surexploitation du milieu. **Sécheresse** 13 (4) 235-243

D5. Podwojewski, P., Poulenard, J., 2000. Los suelos del Páramo. In Mena. P.A., Josse, C., Medina, G. , (Editors) - Los suelos del paramo. GTP/Abya Yala Edicion. Quito, 5-26.

D4. Podwojewski, P., Poulenard, J., 2000. La degradacion de los suelos en los paramos. In Mena. P.A., Josse, C., Medina, G. , (Editors) - Los suelos del paramo. GTP/Abya Yala Edicion. Quito, 27-36

D3. Descroix, L., Viramontes, D., Anaya, E., **Poulenard, J.**, Gonzalez Barrios, J.L., 2000. L'impact du surpâturage et du déboisement sur l'érosion des sols dans la Sierra Madre occidentale (nord-ouest du Mexique) **Bulletin Réseau Erosion** 20, p. 218-231

D2. Descroix L., Guedez P.Y., **Poulenard J.**, 1997.- Méthodes de mesure de l'érosion actuelle : applications dans les préalpes du sud (France), et la Sierra Madre Occidentale (Mexique).- **Bulletin du réseau érosion**, 17, 239-254

D1. Descroix L., **Poulenard J.**, 1995.- Les formes d'érosion actuelle dans la Sierra Madre Occidentale (Nord-Ouest du Mexique) : vers une cartographie de l'érosion.- **Bulletin rhodanien de géomorphologie**, n°33-34, 1-19

Congrès internationaux

E21. Poulenard J., Legout C., Némery J., Bramorski J., Navratil O., Estèves M., Perrette Y., 2009 Tracing sources of sediments during flood events by Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform (DRIFT). European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

E20. Giguet-Covex C., Arnaud F., Enters D., **Poulenard J.**, Disnar JR, David F., Delhon C., Delannoy JJ, 2009 . Holocene Paleoenvironmental reconstruction from laminated sediments of the high-alpine lake Anterne (Lake Anterne, 2063 m asl, NW French Alps). European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

E19. Mourier B., **Poulenard J.**, Blarquez O., Williamson D., Carcaillet C., 2009 Does sediment geochemistry (based on selective extractions of Al and Fe and REE) provide a record of soil evolution? European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

E18. Arnaud F., Révillon S., **Poulenard J.**, Boone D., Heirman K. 2009. First reconstruction of last millennium flooding activity on Kerguelen archipelago (50°S, sub-Antarctic Indian Ocean) from Lake Armor sediment: implications for southern hemisphere cyclonic circulation changes. European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

E17. Enters D., Arnaud F., **Poulenard J.**, Giguet-Covex C., Malet E., Wihlem B. 2009, A coupled environmental monitoring and lake sediment study to understand factors generating torrential floods in an alpine catchment (Giffre valley, NW French Alps). European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

E16. Trevisan D., Dorioz JM, **Poulenard J.** 2009. Spatial heterogeneity of extensively grazed watersheds. Consequences for the modeling of the fate of fecal micro-organisms and the quality of superficial waters. European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2009. Geophysical Research Abstracts, vol 11

E15. Mourier B., **Poulenard J.**, Faivre P., Carcaillet C., 2008. Geochemical distinction of subalpine soils based on Al, Fe, and REE Eurosoil Congress Vienna Aout 2009 p 217 (Oral communication)

E14. Mourier B., **Poulenard J.**, Faivre P., Carcaillet C., 2008. Soil history reconstructed by sediment analyses in the French Alps. Eurosoil Congress Vienna Aout 2009 p164 (Oral communication)

- E13.** Enters D., Arnaud F., **Poulenard J.**, Giguët-Covex C., Malet, E., **2008.** Long-term monitoring of sediment transfer processes at an alpine catchment (Lake Anterne, French Alps): concept and first results ; European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2008. Geophysical Research Abstracts, Vol. 10, EGU2008-A-06508, 2008
- E12.** Giguët-Covex C., Arnaud F. **Poulenard J.**, Druart J.C., Reyss J.L., Enters D **2007** High resolution fingerprinting of eutrophication in a large-hard water lake (Lake Bourget, NW French Alps). 2007 European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2008. Geophysical research abstracts
- E11.** Mourier, B. , **Poulenard J.**, Genries A., Carcaillet C., Faivre P. , Williamson D., 2006. Holocene Soil and Landscape Dynamics Reconstructed by Sediment Analysis in the French Alps. 18th World Congress of Soil Science July 9-15, 2006 - Philadelphia, Pennsylvania, USA
- E10.** Mourier, B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Faivre P., **2006.** Alpine soil evolution during the Holocene reconstructed by sediment record : evidence of long-term processes and effect of disturbances. Workshop on modelling of pedogenesis. 2/4 october 2006 - Orléans – France.
- E9.** **Poulenard, J.**, Podwojewski, P., Bartoli, F., Michel, J.C. **2005.** Water repellency of high altitude soils in the ecuadorian páramo : measurements, origin and consequences on soil erosion. European Geoscience Union general assembly Vienna Avril 2005. Geophysical research abstracts
- E8.** Bartoli, F., **Poulenard, J.**, Schouller, E., 2004. Interdependant relations between organic matter, hydroxylaluminium, allophanes and surface properties in Andosols. Eurosoil. Freiburg. 4-12 Septembre 2004
- E7.** **Podwojewski, P.**, Poulenard, J., 2002. Influence of soil properties and land use on the water availability of the páramos in the Andes of Ecuador. International symposium on Land Use Change and Geomorphic, Soil and Water Processes in Tropical Mountain Areas
- E6.** **Poulenard J.**, Bartoli F, Burtin G., **2002.** Rétraction d'agrégats de sols volcaniques soumis à une cinétique de séchage sous vide : évolution de la structure du sol et de sa fonctionnalité à l'aide de la porosimétrie mercure différentielle. 27èmes Journées Scientifiques du G.F.H.N., Vandoeuvre-les-Nancy, 26-27 Novembre 2002. Bulletin du groupe francophone humidimétrie et transferts en milieu poreux, 48, 57-62
- E5.** Bartoli F., **Poulenard J.**, and Burtin G.. **2002.** Shrinkage and drainage in aggregates of non-allophanic and allophanic Andisols with different weathering intensities; a new approach combining mercury porosimetry and vacuum drying kinetics (in COST action 622; soil resources of European volcanic systems; volcanic soils; properties, processes and land use, Kertész,) Hungarian Academy of Sciences, Geographical Research Institute, Budapest, Hungary (2002) 38-39
- E4.** Perrin J.L., **Poulenard J.**, Touma J., **2001.** Hydraulic properties of a recent volcanic ash soils of the high slope of the Rucu Pichincha Volcano. In Soil structure, water and solute transport - International Symposium in Memory of Michel Rieu, Octobre 2001, Bondy 44-45
- E3.** Podwojewski, P., Zambrana, T. , **Poulenard, J.**, **1999.** Overgrazing effects on soil properties in the paramo of Llangahua and Esperanza (Tungurahua, Ecuador). 14° Congreso Latino-americano de Ciencia del Suelo CLACS-99, Comision VI, Temuco, Chile.
- E2.** **Poulenard J.**, Toulkeridis T., Podwojewski P., **1999.-** Rapid tectonic uplift as revealed by pedologic changes: The Oña Massif, southern part of central Ecuador.- 4th international symposium on Andean Geodynamic. Gottingen. Octobre 1999 , 597-599

E1. Poulenard J., Podwojewski P., Janeau J.L., Viveros P., **1998** .- Landuse and degradation of an altitudinal ecosystem : the páramo. Consequences on hydrodynamic properties of the recent volcanic ash soils.- Congrès Mondial de science du sol, Montpellier 1998. 7

Congrès nationaux

F25. Poulenard J, Mourier B, Arnaud F, Perrette Y, Fanget B, Giguet-covex C, Legout C, Nemery J, Enters D, Pepin-Donat B, Rey P-J, Moulin B, Millery A, Trosset L, Malet E, Quetin P, Trevisan D, Dorioz JM, Faivre P, **2009**. Des « pédosignatures » dans les bassins versants : définition et applications à la compréhension du fonctionnement actuel et passé des couvertures pédologiques. Actes des Journées Nationales d'Etude des Sols . Strasbourg 2009 (Communication orale)

F24. Pissot N, **Poulenard J**, Besombes JL, Fanget B, Guittonneau S, Saber AI, Deutsch L, Silvestre M, Perrette Y, **2009** Incidence d'une production de charbon de bois sur les matières organiques émises dans l'atmosphère et diffusées dans les sols. 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Communication orale)

F23. Pepin-Donat B, Lombard C, Protiere M, **Poulenard J**, Dorioz JM, Mourier B, Dudal Y, Blondel T, Emblanch C, Fanget B, Perrette Y, Delannoy JJ, Miegé C, **2009** RPE et Matière Organique Naturelle (MON): tracage des flux et de la reactivite de la MON sur de larges échelles d'espace et de Temps 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Communication orale)

F22. Giguet-Covex C, **Poulenard J**, Disnar JR, David F, Lazzarotto J, Arnaud F, Delannoy JJ, **2009** Changements environnementaux enregistres par la matiere organique dans un site d'altitude (Le Lac d'Anterne, 2063 m). 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

F21. Poulenard J, Parlanti E, Lazzarotto J, Fanget B, Perrette Y, Hustache JC, Dorioz JM, **2009**. Evolution saisonniere des caracteristiques (spectrofluorescence, chromatographie d'exclusion) des matieres organiques dans les eaux des Lacs perialpins (Annecy, Leman) et de leurs affluents. 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

F20. Blondel T, Emblanch C, Dudal Y, Pepin-Donat B, Lombard C, Protiere M, **Poulenard J**, Perrette Y, Mounier S, Gaffet S. **2009** Protocoles de tracages hydrogeologiques spatial et temporel en aquifere karstique mediterraneen a partir des MOD : Utilisation conjointe de la fluorescence naturelle et des signaux de RPE. 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

F19. Chalmin E, Perrette Y, Fanget B, **Poulenard J** Modalites de piegeage des matieres organiques naturelles dans la calcite : contenu organique de calcites synthetiques et naturelles. 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO **2009** ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

F18. Fanget B, Perrette Y, **Poulenard J**, Miegé C, **2009** Suivi de l'évolution conformationnelle des matières organiques de sols extraites a l'eau. 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO **2009** ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

F17. Perrette Y, **Poulenard J**, Saber AI, **Fanget B**, Guittonneau S, Ghaleb B, Garaude **2009** .Hydrocarbonnes Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les stalagmites : presence et utilisation pour les environnements passes. 2ièmeSeminaire du Réseau Matières Organiques RESMO 2009 ; Sainte-maxime. Janvier 2009 (Poster)

F16. Pépin-Donat B., Lombard C., **Poulenard J.**, Dorioz J.-M., Quétin P., Mourier B., Perrette Y., Fanget B., Delannoy J.-J., Dudal Y., Blondel T., Miège C., **2007.** Approche interdisciplinaire de la dynamique et de la réactivité de la matière organique : traçage par résonance paramagnétique électronique (RPE) basée sur une banque de NOMs de référence. 8^e colloque national de l'International Humic Substances Society. Lyon. 27-28 Novembre 2007. Communication orale

F15. Grand E., Perette Y., **Poulenard J.**, Fanget B., Miège C., Pepin-Donat B., **2007** Incidence du type d'extraction sur la caractérisation des matières organiques naturelles transférables. Application sur des sols de montagne des Alpes du nord. Caractérisation par fluorescence en trois dimensions de matières organiques transférables de sols de montagne des Alpes du nord. 8^e colloque national de l'International Humic Substances Society. Lyon. 27-28 Novembre 2007. Poster

F14. Poulenard J., Roche L., Trevisan D., Quétin P., Dorioz JM, **2007** Traçage par spectroscopie de réflectance de l'origine des sédiments dans un bassin versant rural de moyenne montagne. 9^{ième} Journées Nationales de l'Etude des Sols. Angers 3-5 Avril (Communication orale) 329-330

F13. Mourier B., **Poulenard J.**, Carcaillet C., Faivre P., **2007** Enregistrement de l'histoire de sols alpins dans des archives sédimentaires lacustres par l'utilisation de méthodes géochimiques extractions sélectives et terres rares. 9^{ième} Journées Nationales de l'Etude des Sols. Angers 3-5 Avril (Communication orale) 309-310

F12. Perrette Y., **Poulenard J.**, Pepin-Donat B., Fanget B., Hanusa P., **2007** Enregistrement de l'histoire des sols type, dynamique et usage par les archives stalagmitiques : étude spectroscopique de la matière organique des sols aux spéléothèmes. 9^{ième} Journées Nationales de l'Etude des Sols. Angers 3-5 Avril (Poster) 325-326

F11. Grand E., Couset M., Perette Y., **Poulenard J.**, Fanget B., Miège C., Pepin-Donat B., **2007** Caractérisation par fluorescence en trois dimensions de matières organiques transférables de sols de montagne des Alpes du nord. 9^{ième} Journées Nationales de l'Etude des Sols. Angers 3-5 Avril (Communication orale) 161-162

F10. Texier S., Prigent-Combaret C., Gourdon M.H., Jocteur-Monrozier L., **Poulenard J.**, Quetin P., Moëgne-Loccoz Y., Faivre P., Dorioz J.M., Trevisan D., **2007.** Survie et transfert de populations d'*Escherichia coli* d'origine bovine dans les sols de prairies subalpines pâturées : comparaison avec une population de bactéries rhizosphériques, les *Pseudomonas* fluorescents. 9^{ième} Journées Nationales de l'Etude des Sols. Angers 3-5 Avril 329-330 (Communication orale) 251-252

F9. Poulenard J., Lefrançois J., Quetin P., Grimaldi C., Dorioz J.M., **2007.** Origine des matières en suspension dans les bassins versants ruraux. Conséquence pour le transport et la biodisponibilité du phosphore particulaire. Séminaire le phosphore dans l'environnement. Carrefour des gestions locales de l'eau. 1 Février 2007. Rennes

F8. Trevisan D., Texier S., Dorioz J.M., **Poulenard J.**, Bassignana M. **2006.** Contamination microbiologique fécale de l'eau et conduite des troupeaux en alpage. 2^{ème} Congrès International "L'eau en Montagne" Megève. Septembre 2006

F7. Poulenard J., Jacquier A., Pezet F., Roche L., Lazzaroto J., Bosse J.P., Quétin P., Trevisan D., Dorioz J.M. **2006.** Origine des sédiments et propriétés du phosphore particulaire dans le bassin versant de l'Albenche (BV du lac du Bourget) : résultats préliminaires. Colloque « Autour du lac du Bourget » Mai 2006

F6. Arnaud F., **Poulenard J.**, Millet , L., Giguët C., Druart J-C, Lazzarotto J. Dorioz J-M., **2006.** L' «eutrophisation» récente du Lac du Bourget : Mise en perspective historique par une étude paléolimnologique. Colloque « Autour du lac du Bourget » Mai 2006

F5. Brun J.J, **Poulenard J.**, Rey F., Gros, R., Salomon D., Vallauri D., **2005.** Biological indicators of soil quality in the rehabilitation of degraded mountain soils. A case study on an altitudinal transect in the French Alps. 4th Thematic Workshop "Process Studies along Altitudinal Gradients to serve Conservation and Sustainable Development" GLOCHAMORE project. Global Change in Mountain Regions. Samedan, Switzerland. 27-30 July 2005

F4. **Poulenard J.**, Ninane L, Herrero T., Quétin P., Lazzarotto J., Dorioz J.M., **2004.** Dynamique et variabilité spatio-temporelle des flux et des concentrations en Carbone Organique Dissous à l'échelle bassin versant. - 6^e Colloque IHSS "rôle et fonctions des matières organiques dans l'environnement". Reims Octobre 2004

F3. Pepin-Donat B., Ninane L, Quétin P., Lazzarotto J., **Poulenard J.**, Dorioz J.M., **2004.** Contribution de la résonance paramagnétique électronique (RPE) au traçage de l'origine du Carbone Organique Dissous à l'échelle bassin versant : résultats préliminaires- 6^e Colloque IHSS "rôle et fonctions des matières organiques dans l'environnement". Reims Octobre 2004

F2. Dorioz J-M., **Poulenard J.**, Faivre P., Quétin P., Lazzarotto J., Trosset L. **2003.** Effets des zones humides sur les transferts de Phosphore dans les bassins versants ruraux. Colloque de la Société Française d'Ecologie. Université de Savoie. Chambéry. 15 et 16 mai

F1. **Poulenard J.**, Zebrowski C., Podwojewski P., Jeanroy E., Collinet J., Herbillon A.J., **1998** .- Les sols sur pyroclastes des páramos d'Equateur : Caractérisation générale.- Séance thématique de l'Association Française pour l'Etude des Sols, "Les Sols de montagne : de la genèse à la réhabilitation". Paris. 2 Avril 1998

Rapports et mémoires

M5. **Poulenard J.** **2000** .- Les sols des paramos sur couverture pyroclastique : genèse, diversité et propriétés physiques. Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I. 296 P.

M4. **Poulenard J.** **1997.**- Mapa de suelos y tephroestratigrafía de la quebrada Rumihurcu.- Carte 1/20.000, Programme Sishilad

M3. **Poulenard J.**, Janeau J.L. **1997** .- Identificación y clasificación de los suelos existentes en la cuenca hidrográfica de la quebrada rumihurcu.- In Rapport proyecto Sishilad, Aera de edafología . Resultados 04/1996-05/1997 cuantificación de la hidrodinámica y de la erosión en las laderas del Pichincha. pp. 6-46

M2. **Poulenard J.** **1996** .- Caractérisation et classification de sols dérivés de cendres volcaniques récentes : volcan Pichincha (Equateur).- Mémoire de DEA, INAP-G, 51 P.

M1. **Poulenard J.** **1995.**- Erosion et surpâturage dans la Sierra Madre occidentale .- Mémoire ISTOM, Cergy-pontoise 85 P.

Publications Soumises

S1. Durand A., Perrette Y., **Poulenard J.**, Besombes JL, David B., Fanget B., Malet E., Guyard N., Naffrechoux E. PAH input into karst groundwater in a forested mountain area. **Soumis à Environmental Pollution**

S2. Pepin-Donat, B., **Poulenard J.**, Lombard C., Protière M., Blondel T., Dudal Y., Perrette Y., Fanget B., Miège C., Emblanch C., Arnaud F., Giguët-Covex C. EPR barcodes for tracing Natural Organic Matter at broad space and time ranges. **Soumis à Environmental Science and Technology**

Publications en préparation

P1. Poulenard J. Giguët-Covex C., Mourier B., Malet E., Enters D., Arnaud F., Tracing sediment sources in a subalpine lake catchment by organic and mineral pedosignatures. En preparation pour **Catena**

P2. Evrard O., **Poulenard J.**, Némery J., Gratiot N., Ayrault S., Lefèvre I., Bonté P., Esteves M. Tracing sediment sources to control reservoir siltation in a tropical highland catchment of central Mexico. En preparation pour **Geochimica Cosmochimica Acta**

P3. Perrette Y., **Poulenard J.**, Protière M., Fanget B., Lombard C., Miège C., Pepin-Donat, B., Discrimination of the soil source of organic matters trapped in modern speleothems by the use of EPR signatures. En preparation pour Chemical Geology

Références bibliographiques

- Öhlander, B., Billström, K., et Håalenius, E., 1989, Behaviour of rare-earth elements in highly evolved granitic systems: Evidence from Proterozoic molybdenite mineralized aplites and associated granites in northern Sweden: *Lithos*, v. 23, no. 4, p. 267–280.
- Öhlander, B., Land, M., Ingri, J., et Widerlund, A., 1996, Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden: *Applied Geochemistry*, v. 11, no. 1-2, p. 93–99.
- Agbenin, J.O., et Tiessen, H., 1994, Phosphorus transformations in a toposequence of Lithosols and Cambisols from semi-arid northeastern Brazil: *Geoderma*, v. 62, no. 4, p. 345–362.
- Agren, G.I., Bosatta, E., et Balesdent, J., 1996, Isotope discrimination during decomposition of organic matter: a theoretical analysis: *Soil Science Society of America Journal*, v. 60, no. 4, p. 1121–1126.
- Aide, M., et Smith-Aide, C., 2003, Assessing soil genesis by rare-earth elemental analysis: *Soil Science Society of America Journal*, v. 67, no. 5, p. 1470.
- Al-Abbas, A.H., Swain, P.H., et Baumgardner, M.F., 1972, Relating organic matter and clay content to the multispectral radiance of soils: *Soil Science*, v. 114, no. 6, p. 477.
- Ali, A.A., Carcaillet, C., Guendon, J.L., Quinif, Y., Roiron, P., et Terral, J.F., 2003, The Early Holocene treeline in the southern French Alps: new evidence from travertine formations: *Global Ecology and Biogeography*, v. 12, no. 5, p. 411–419.
- Amiotte-Suchet, P., Linglois, N., Leveque, J., et Andreux, F., 2007, ^{13}C composition of dissolved organic carbon in upland forested catchments of the Morvan Mountains (France): Influence of coniferous and deciduous vegetation: *Journal of Hydrology*, v. 335, no. 3-4, p. 354–363.
- Andrews, J.A., Matamala, R., Westover, K.M., et Schlesinger, W.H., 2000, Temperature effects on the diversity of soil heterotrophs and the $\delta^{13}\text{C}$ of soil-respired CO_2 : *Soil Biology and Biochemistry*, v. 32, no. 5, p. 699–706.
- Aran, D., Gury, M., et Jeanroy, E., 2001, Organo-metallic complexes in an Andosol: a comparative study with a Cambisol and Podzol: *Geoderma*, v. 99, no. 1-2, p. 65–79.
- Arnaud, F., Lignier, V., Revel, M., Desmet, M., Beck, C., Pourchet, M., Charlet, F., Trentesaux, A., et Tribovillard, N., 2002, Flood and earthquake disturbance of ^{210}Pb geochronology (Lake Anterne, NW Alps): *Terra Nova*, v. 14, no. 4, p. 225–232.
- Arnaud, F., Revel, M., Chapron, E., Desmet, M., et Tribovillard, N., 2005, 7200 years of Rhône river flooding activity in Lake Le Bourget, France: a high-resolution sediment record of NW Alps hydrology: *The Holocene*, v. 15, no. 3, p. 420.
- Arnaud, F., Revel-Rolland, M., Bosch, D., Winiarski, T., Desmet, M., Tribovillard, N., et Givélet, N., 2004, A 300 year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records: *J. Environ. Monit.*, v. 6, no. 5, p. 448–456.

- Arthur, M.A., Dean, W.E., et Laarkamp, K., 1998, Organic carbon accumulation and preservation in surface sediments on the Peru margin: *Chemical Geology*, v. 152, no. 3-4, p. 273–286.
- Aubert, D., Probst, A., et Stille, P., 2004, Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France): *Applied Geochemistry*, v. 19, no. 6, p. 899–916.
- Aubert, D., Stille, P., et Probst, A., 2001, REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 3, p. 387–406.
- Baghoth, S.A., Sharma, S.K., et Amy, G.L., 2010, Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation emission matrices and PARAFAC: *Water Research*,
- Baker, A., Genty, D., et Smart, P.L., 1998a, High-resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths: *Geology*, v. 26, no. 10, p. 903.
- Baker, A., Genty, D., et Smart, P.L., 1998b, High-resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths: *Geology*, v. 26, no. 10, p. 903.
- Baker, A., et Inverarity, R., 2004, Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality: *Hydrological Processes*, v. 18, no. 15, p. 2927–2945.
- Baker, A., Inverarity, R., Charlton, M., et Richmond, S., 2003, Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England: *Environmental Pollution*, v. 124, no. 1, p. 57–70.
- Baker, A., et Lamont-Black, J., 2001, Fluorescence of dissolved organic matter as a natural tracer of ground water: *Ground Water*, v. 39, no. 5, p. 745–750.
- Baldock, J.A., et Nelson, P.N., 2000, Soil organic matter:
- Batjes, N.H., 1996, Total carbon and nitrogen in the soils of the world: *European Journal of Soil Science*, v. 47, no. 2, p. 151–163.
- Batjes, N.H., et Dijkshoorn, J.A., 1999, Carbon and nitrogen stocks in the soils of the Amazon Region: *Geoderma*, v. 89, no. 3, p. 273–286.
- Beauchemin, S., Hesterberg, D., Chou, J., Beauchemin, M., Simard, R.R., et Sayers, D.E., 2003, Speciation of Phosphorus in Phosphorus-Enriched Agricultural Soils Using X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy and Chemical Fractionation: *J. Environ. Qual.*, v. 32, no. 5, p. 1809-1819.
- Benner, R., et Opsahl, S., 2001, Molecular indicators of the sources and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi River plume: *Organic Geochemistry*, v. 32,

- no. 4, p. 597–611.
- van Beynen, P., Bourbonniere, R., Ford, D., et Schwarcz, H., 2001, Causes of colour and fluorescence in speleothems: *Chemical Geology*, v. 175, no. 3-4, p. 319–341.
- van Beynen, P.E., Schwarcz, H.P., Ford, D.C., et Timmins, G.T., 2002, Organic substances in cave drip waters: studies from Marengo Cave, Indiana: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 39, no. 2, p. 279–284.
- Birkeland, P.W., 1984a, Holocene soil chronofunctions, Southern Alps, New Zealand: *Geoderma*, v. 34, no. 2, p. 115–134.
- Birkeland, P.W., 1984b, *Soils and Geomorphology*: Oxford University Press: New York, v. 372.
- Birkeland, P.W., Burke, R.M., et Benedict, J.B., 1989, Pedogenic gradients for iron and aluminum accumulation and phosphorus depletion in arctic and alpine soils as a function of time and climate: *Quaternary Research*, v. 32, no. 2, p. 193–204.
- Birkland, P.W., 1999, *Soils and geomorphology*: Oxford University Press: New York, United States,, p. 430.
- Bishop, K., et Pettersson, C., 1996, Organic carbon in the boreal spring flood from adjacent subcatchments: *Environment International*, v. 22, no. 5, p. 535–540.
- Blair, N., Leu, A., Munoz, E., Olsen, J., Kwong, E., et Des Marais, D., 1985, Carbon isotopic fractionation in heterotrophic microbial metabolism.: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 50, no. 4, p. 996.
- Blarquez, O., Carcaillet, C., Bremond, L., Mourier, B., et Radakovitch, O., 2010, Trees in the subalpine belt since 11 700 cal. BP: origin, expansion and alteration of the modern forest: *The Holocene*, v. 20, no. 1, p. 139.
- Blyth, A.J., Baker, A., Collins, M.J., Penkman, K.E., Gilmour, M.A., Moss, J.S., Genty, D., et Drysdale, R.N., 2008, Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy: *Quaternary Science Reviews*, v. 27, no. 9-10, p. 905–921.
- Bockheim, J.G., 1980, Solution and use of chronofunctions in studying soil development: *Geoderma*, v. 24, no. 1, p. 71–85.
- Bockheim, J.G., Everett, L.R., Hinkel, K.M., Nelson, F.E., et Brown, J., 1999, Soil organic carbon storage and distribution in Arctic tundra, Barrow, Alaska: *Soil Science Society of America Journal*, v. 63, no. 4, p. 934–940.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., et De La Luz Mora, M., 2004, Dynamics and environmental significance of dissolved organic matter in soil: *SuperSoil*.
- Braun, J.J., et Pagel, M., 1994, Geochemical and mineralogical behavior of REE, Th and U in the Akongo lateritic profile (SW Cameroon): *Catena*, v. 21, no. 2-3, p. 173–177.

- Braun, J.J., Pagel, M., Herbilln, A., et Rosin, C., 1993, Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, no. 18, p. 4419–4434.
- Braun, J.J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., et Muller, J.P., 1998, Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, no. 2, p. 273–299.
- Brown, A.G., 1985, The potential use of pollen in the identification of suspended sediment sources: *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 10, no. 1, p. 27–32.
- Bruckert, S., Gaiffe, M., Blonde, J.L., et Portal, J.M., 1994, Fractionnement de la matière organique et analyse des composés humiques des sols calcimagnésiques humifères du Jura (France): *Geoderma*, v. 61, no. 3-4, p. 269–280.
- Buckingham, S., Tipping, E., et Hamilton-Taylor, J., 2008, Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in UK topsoils: *Science of The Total Environment*, v. 407, no. 1, p. 460–470.
- Bull, I.D., Lockheart, M.J., Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., et Evershed, R.P., 2002, The origin of faeces by means of biomarker detection: *Environment international*, v. 27, no. 8, p. 647–654.
- Burdon, J., 2001, Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic?: *Soil Science*, v. 166, no. 11, p. 752.
- Byrne, R.H., et Kim, K.H., 1990, Rare earth element scavenging in seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, no. 10, p. 2645–2656.
- Carcaillet, C., et Brun, J.J., 2000, Changes in landscape structure in the northwestern Alps over the last 7000 years: lessons from soil charcoal: *Journal of Vegetation Science*, v. 11, no. 5, p. 705–714.
- Carter, D.O., Yellowlees, D., et Tibbett, M., 2007, Cadaver decomposition in terrestrial ecosystems: *Naturwissenschaften*, v. 94, no. 1, p. 12–24.
- Caspari, T., Bäumler, R., Norbu, C., Tshering, K., et Baillie, I., 2006, Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas: *Geoderma*, v. 136, no. 1-2, p. 436–458.
- Cassagne, N., Remaury, M., Gauquelin, T., et Fabre, A., 2000, Forms and profile distribution of soil phosphorus in alpine Inceptisols and Spodosols (Pyrenees, France): *Geoderma*, v. 95, no. 1-2, p. 161–172.
- Cassell, E.A., Dorioz, J.M., Kort, R.L., Hoffmann, J.P., Meals, D.W., Kirschtel, D., et Braun, D.C., 1998, Modeling phosphorus dynamics in ecosystems: mass balance and dynamic simulation approaches: *Journal of environmental quality*, v. 27, no. 2, p. 293–298.
- Cécillon, L., Barthès, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V., Hedde, M., Stevens, A., et

- Brun, J.J., 2009, Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS): *European Journal of Soil Science*, v. 60, no. 5, p. 770–784.
- Cécillon, L., et Brun, J.J., 2007, Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS): a practical tool for the assessment of soil carbon and nitrogen budget:
- Cécillon, L., Cassagne, N., Czarnes, S., Gros, R., et Brun, J.J., 2008, Variable selection in near infrared spectra for the biological characterization of soil and earthworm casts: *Soil Biology and Biochemistry*, v. 40, no. 7, p. 1975–1979.
- Cécillon, L., Cassagne, N., Czarnes, S., Gros, R., Vennetier, M., et Brun, J.J., 2009, Predicting soil quality indices with near infrared analysis in a wildfire chronosequence: *Science of the Total Environment*, v. 407, no. 3, p. 1200–1205.
- Cengiz, S., Cengiz Karaca, A., et others, 2004, SEM-EDS analysis and discrimination of forensic soil: *Forensic science international*, v. 141, no. 1, p. 33–37.
- Chang, C.W., et Laird, D.A., 2002, Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N: *Soil Science*, v. 167, no. 2, p. 110.
- Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., et Hurburgh Jr, C.R., 2001, Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties.:
- Chin, Y.P., Aiken, G., et O'Loughlin, E., 1994, Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances: *Environmental Science & Technology*, v. 28, no. 11, p. 1853–1858.
- Christ, M.J., et David, M.B., 1996, Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol: *Soil Biology and Biochemistry*, v. 28, no. 9, p. 1191–1199.
- Coble, P.G., 1996, Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy: *Marine Chemistry*, v. 51, no. 4, p. 325–346.
- Cole, J.J., Carpenter, S.R., Pace, M.L., Van de Bogert, M.C., Kitchell, J.L., et Hodgson, J.R., 2006, Differential support of lake food webs by three types of terrestrial organic carbon: *Ecology Letters*, v. 9, no. 5, p. 558–568.
- Collins, A.L., et Anthony, S.G., 2008, Predicting sediment inputs to aquatic ecosystems across England and Wales under current environmental conditions: *Applied Geography*, v. 28, no. 4, p. 281–294.
- Collins, A.L., et Walling, D.E., 2004, Documenting catchment suspended sediment sources: problems, approaches and prospects: *Progress in Physical Geography*, v. 28, no. 2, p. 159.
- Collins, A.L., Walling, D.E., et Leeks, G.J.L., 1997, Source type ascription for fluvial suspended sediment based on a quantitative composite fingerprinting technique: *Catena*, v. 29, no. 1, p. 1–27.

- Collins, A.L., Walling, D.E., Webb, L., et King, P., 2010, Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information: *Geoderma*, v. 155, no. 3-4, p. 249–261.
- Collins, A.L., Zhang, Y., Walling, D.E., Grenfell, S.E., et Smith, P., 2010, Tracing sediment loss from eroding farm tracks using a geochemical fingerprinting procedure combining local and genetic algorithm optimisation: *Science of The Total Environment*,
- Compton, J.S., White, R.A., et Smith, M., 2003, Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa: *Chemical Geology*, v. 201, no. 3-4, p. 239–255.
- Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., et Olivier, J.E., 2006, Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering: *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 31, no. 2, p. 135–153.
- Coûteaux, M.M., Berg, B., et Rovira, P., 2003, Near infrared reflectance spectroscopy for determination of organic matter fractions including microbial biomass in coniferous forest soils: *Soil Biology and Biochemistry*, v. 35, no. 12, p. 1587–1600.
- Cox, R.J., Peterson, H.L., Young, J., Cusik, C., et Espinoza, E.O., 2000, The forensic analysis of soil organic by FTIR: *Forensic science international*, v. 108, no. 2, p. 107–116.
- Cozzolino, D., et Morón, A., 2006, Potential of near-infrared reflectance spectroscopy and chemometrics to predict soil organic carbon fractions: *Soil and Tillage Research*, v. 85, no. 1-2, p. 78–85.
- Crews, T.E., Kitayama, K., Fownes, J.H., Riley, R.H., Herbert, D.A., Mueller-Dombois, D., et Vitousek, P.M., 1995, Changes in soil phosphorus fractions and ecosystem dynamics across a long chronosequence in Hawaii: *Ecology*, v. 76, no. 5, p. 1407–1424.
- Cullers, R.L., et Graf, J.L., 1984, Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks-ore petrogenesis: *Rare earth element geochemistry*, v. 308.
- Daszykowski, M., Walczak, B., et Massart, D.L., 2002, Representative subset selection: *Analytica Chimica Acta*, v. 468, no. 1, p. 91–103.
- David, F., 1993, Altitudinal variation in the response of the vegetation to Late-glacial climatic events in the northern French Alps: *New phytologist*, v. 125, no. 1, p. 203–220.
- David, F., 2010, An example of the consequences of human activities on the evolution of subalpine landscapes: *Comptes Rendus Palevol*, v. 9, no. 5, p. 229–235.
- David, F., 1997, Holocene tree limit history in the northern French Alps stomata and pollen evidence: *Review of Palaeobotany and Palynology*, v. 97, no. 3-4, p. 227–237.

- David, F., et Barbero, M., 2001, Les érables dans l'étage subalpin: une longue histoire: Maples at the sub-Alpine vegetation belt: a long history.: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series III-Sciences de la Vie*, v. 324, no. 2, p. 159–164.
- David, F., Farjanel, G., et Jolly, M.P., 2001, Palyno-and chronostratigraphy of a long sequence from Lac d'Annecy (northern outer Alps, France): *Journal of Paleolimnology*, v. 25, no. 2, p. 259–269.
- Dawson, J.J.C., Bakewell, C., et Billett, M.F., 2001, Is in-stream processing an important control on spatial changes in carbon fluxes in headwater catchments?: *The Science of the Total Environment*, v. 265, no. 1-3, p. 153–167.
- De Troyer, I., Amery, F., Van Moorleghe, C., Smolders, E., et Merckx, R., 2010, Tracing the source and fate of dissolved organic matter in soil after incorporation of a ^{13}C labelled residue: A batch incubation study: *Soil Biology and Biochemistry*,
- Delhon, C., Thiébault, S., et Berger, J.F., 2009, Environment and landscape management during the Middle Neolithic in Southern France: evidence for agro-sylvo-pastoral systems in the Middle Rhone Valley: *Quaternary International*, v. 200, no. 1-2, p. 50–65.
- Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., et Sebag, D., 2003, Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations: *Organic Geochemistry*, v. 34, no. 3, p. 327–343.
- Doeio, J.M., et Poulenard, J., 2007, Le système de transfert du phosphore dans les bassins-versants ruraux: flux et stocks, rôle de l'hydrologie et relations avec l'occupation de sols= Transfer system for phosphorus in watersheds: stocks and fluxes, hydrological factors and relationships with land use: *Océanis*, v. 33, no. 1-2, p. 123–145.
- Dorioz, J.M., Pilleboue, E., et Ferhi, A., 1989, Phosphorus dynamics in watersheds: role of trapping processes in sediments[Dynamique du phosphore dans les bassins versants: importance des phenomenes de retention dans les sediments]: *Water Research*, v. 23, no. 2, p. 147–158.
- Douglas, G.B., Gray, C.M., Hart, B.T., et Beckett, R., 1995, A strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system, Australia: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 59, no. 18, p. 3799–3815.
- Drenzek, N.J., Montlucon, D.B., Yunker, M.B., Macdonald, R.W., et Eglinton, T.I., 2007, Constraints on the origin of sedimentary organic carbon in the Beaufort Sea from coupled molecular ^{13}C and ^{14}C measurements: *Marine chemistry*, v. 103, no. 1-2, p. 146–162.
- Dunn, R.J., Welsh, D.T., Teasdale, P.R., Lee, S.Y., Lemckert, C.J., et Meziane, T., 2008, Investigating the distribution and sources of organic matter in surface sediment of Coombabah Lake (Australia) using elemental, isotopic and fatty acid biomarkers: *Continental Shelf Research*, v. 28, no. 18, p. 2535–2549.

- Egli, M., Alioth, L., Mirabella, A., Raimondi, S., Nater, M., et Verel, R., 2007, Effect of Climate and Vegetation on Soil Organic Carbon, Humus Fractions, Allophanes, Imogolite, Kaolinite, and Oxyhydroxides in Volcanic Soils of Etna (Sicily): *Soil Science*, v. 172, no. 9, p. 673.
- Egli, M., Brandová, D., Böhler, R., Favilli, F., et Kubik, P.W., 2010, 10Be inventories in Alpine soils and their potential for dating land surfaces: *Geomorphology*, v. 119, no. 1-2, p. 62–73.
- Egli, M., et Fitze, P., 2000a, Formulation of pedologic mass balance based on immobile elements: a revision: *Soil Science*, v. 165, no. 5, p. 437.
- Egli, M., et Fitze, P., 2000b, Formulation of pedologic mass balance based on immobile elements: a revision: *Soil Science*, v. 165, no. 5, p. 437.
- Egli, M., Fitze, P., et Mirabella, A., 2001, Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits: results from chronosequences of Swiss alpine environments: *Catena*, v. 45, no. 1, p. 19–47.
- Egli, M., Mirabella, A., Mancabelli, A., et Sartori, G., 2004, Weathering of soils in alpine areas as influenced by climate and parent material: *Clays and clay minerals*, v. 52, no. 3, p. 287.
- Egli, M., Mirabella, A., et Sartori, G., 2008, The role of climate and vegetation in weathering and clay mineral formation in late Quaternary soils of the Swiss and Italian Alps: *Geomorphology*, v. 102, no. 3-4, p. 307–324.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G., et Fitze, P., 2003, Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps): *Geoderma*, v. 111, no. 1-2, p. 99–121.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G., Zanelli, R., et Bischof, S., 2006, Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in Alpine soils: *Catena*, v. 67, no. 3, p. 155–174.
- Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., et Evershed, R.P., 2000, Combined analysis of bile acids and sterols/stanols from riverine particulates to assess sewage discharges and other fecal sources: *Environmental science & technology*, v. 34, no. 1, p. 39–46.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R., Cordeiro, R.C., et Turcq, B., 2001, Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, amazônia: a comparison to the charcoal record2: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 2, p. 267–272.
- Engstrom, D.R., et Wright Jr, H.E., 1984, Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change.:
- Engstrom, D.R., et Hansen, B.C.S., 1985, Postglacial vegetational change and soil development in southeastern Labrador as inferred from pollen and chemical stratigraphy: *Canadian Journal of Botany*, v. 63, p. 543–561.

- Erhart, H., 1956, La genèse des sols en tant que phénomène géologique: esquisse d'une théorie géologique et géochimique, biostasie et rhexistasie:
- Ertlen, D., 2009, Archivages pédologique et dynamiques environnementales: Mise au point d'une nouvelle méthode de reconnaissance des paléovégétations, fondée sur l'analyse spectroscopique dans le proche infrarouge (SPIR) des matières organiques de sols et paléosols:
- Ertlen, D., Schwartz, D., Trautmann, M., Webster, R., et Brunet, D., 2010, Discriminating between organic matter in soil from grass and forest by near-infrared spectroscopy: *European Journal of Soil Science*, v. 61, no. 2, p. 207–216.
- Espitalié, J., Deroo, G., et Marquis, F., 1985, La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. II= Rock-Eval pyrolysis and its applications. Part 2: *Revue de l'Institut français du Pétrole*, v. 40, no. 6, p. 755–784.
- Evrard, O., Navratil, O., Ayrault, S., Ahmadi, M., Némery, J., Legout, C., Lefèvre, I., Poirel, A., Bonté, P., et Esteves, M., 2011, Combining suspended sediment monitoring and fingerprinting to determine the spatial origin of fine sediment in a mountainous river catchment: *Earth Surface Processes and Landforms*,
- Ewing, H.A., 2002, The influence of substrate on vegetation history and ecosystem development: *Ecology*, v. 83, no. 10, p. 2766–2781.
- Ewing, H.A., et Nater, E.A., 2002, Holocene soil development on till and outwash inferred from lake-sediment geochemistry in Michigan and Wisconsin: *Quaternary Research*, v. 57, no. 2, p. 234–243.
- Ewing, H.A., et Nater, E.A., 2003, Use of scanning electron microscopy to investigate records of soil weathering preserved in lake sediment: *The Holocene*, v. 13, no. 1, p. 51.
- Fabbri, D., Torri, C., Simoneit, B.R., Marynowski, L., Rushdi, A.I., et Fabianska, M.J., 2009, Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites: *Atmospheric Environment*, v. 43, no. 14, p. 2286–2295.
- Farmer, V.C., et Russell, J.D., 1967, Infrared absorption spectrometry in clay studies, *dans* *Clays and clay minerals: proceedings of the... National Conference on Clays and Clay Minerals*, p. 121.
- Farmer, V.C., et Russell, J.D., 1964, The infra-red spectra of layer silicates: *Spectrochimica Acta*, v. 20, no. 7, p. 1149–1173.
- Favilli, F., Egli, M., Brandova, D., Ivy-Ochs, S., Kubik, P., Cherubini, P., Mirabella, A., Sartori, G., Giaccari, D., et Haeberli, W., 2009, Combined use of relative and absolute dating techniques for detecting signals of Alpine landscape evolution during the late Pleistocene and early Holocene: *Geomorphology*, v. 112, no. 1-2, p. 48–66.
- Favilli, F., Egli, M., Cherubini, P., Sartori, G., Haeberli, W., et Delbos, E., 2008, Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils: *Geoderma*, v. 145, no. 3-4, p. 355–369.

- Fidencio, P.H., Poppi, R.J., et de Andrade, J.C., 2002, Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near infrared spectroscopy* 1: *Analytica Chimica Acta*, v. 453, no. 1, p. 125–134.
- Fidêncio, P.H., Poppi, R.J., de Andrade, J.C., et Cantarella, H., 2002, Determination of organic matter in soil using near-infrared spectroscopy and partial least squares regression: *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 33, no. 9, p. 1607–1615.
- Filippelli, G.M., 2008, The global phosphorus cycle: past, present, and future: *Elements*, v. 4, no. 2, p. 89.
- Filippelli, G.M., et Souch, C., 1999, Effects of climate and landscape development on the terrestrial phosphorus cycle: *Geology*, v. 27, no. 2, p. 171.
- Filippelli, G.M., Souch, C., Menounos, B., Slater-Atwater, S., Timothy Jull, A.J., et Slaymaker, O., 2006, Alpine lake sediment records of the impact of glaciation and climate change on the biogeochemical cycling of soil nutrients: *Quaternary Research*, v. 66, no. 1, p. 158–166.
- Fitzpatrick, R.W., Raven, M.D., et Forrester, S.T., 2009, A systematic approach to soil forensics: criminal case studies involving transference from crime scene to forensic evidence: *Criminal and Environmental Soil Forensics*, p. 105–127.
- Fitzpatrick, R.W., Raven, M., et McLaughlin, M.J., 2006, Forensic soil science: an overview with reference to case investigations and challenges, *dans* *Proceedings of the First International Workshop on Criminal and Environmental Forensics* (Ed. RW Fitzpatrick). Centre for Australian Forensic Soil Science, Perth, Australia. <http://www.clw.csiro.au/cafss>,
- Ford, M.S., 1990, A 10 000-yr history of natural ecosystem acidification: *Ecological Monographs*, p. 57–89.
- Foster, I.D., Boardman, J., et Keay-Bright, J., 2007, Sediment tracing and environmental history for two small catchments, Karoo Uplands, South Africa: *Geomorphology*, v. 90, no. 1-2, p. 126–143.
- Frey, F.A., 1984, Rare earth element abundances in upper mantle rocks: *Rare Earth Element Geochemistry*, p. 153–203.
- Gaiffe, M., Duquet, B., Tavant, H., Tavant, Y., et Bruckert, S., 1984, Stabilité biologique et comportement physique d'un complexe argilo-humique placé dans différentes conditions de saturation en calcium ou en potassium: *Plant and Soil*, v. 77, no. 2, p. 271–284.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J., et Négrel, P., 1997, Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin: *Chemical geology*, v. 142, no. 3-4, p. 141–173.
- Ganeshram, R.S., Calvert, S.E., Pedersen, T.F., et Cowie, G.L., 1999, Factors controlling the

- burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: Implications for hydrocarbon preservation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 11-12, p. 1723–1734.
- Genries, A., Muller, S.D., Mercier, L., Bircker, L., et Carcaillet, C., 2009, Fires control spatial variability of subalpine vegetation dynamics during the Holocene in the Maurienne valley (French Alps): *Ecoscience*, v. 16, no. 1, p. 13–22.
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E., et Hamelin, B., 2001, Dead carbon in stalagmites: carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 20, p. 3443–3457.
- German, C.R., et Elderfield, H., 1990, Rare earth elements in the NW Indian Ocean: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, no. 7, p. 1929–1940.
- Goldstein, S.J., et Jacobsen, S.B., 1988, Rare earth elements in river waters: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 89, no. 1, p. 35–47.
- Grimshaw, D.L., et Lewin, J., 1980, Source identification for suspended sediments: *Journal of Hydrology*, v. 47, no. 1-2, p. 151–162.
- Guyard, H., Chapron, E., St-Onge, G., Anselmetti, F.S., Arnaud, F., Magand, O., Francus, P., et Mélières, M.A., 2007, High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif): *Quaternary Science Reviews*, v. 26, no. 19-21, p. 2644–2660.
- Hanus, P., 2000, "Je suis né charbonnier" dans le Vercors : Petite histoire des hommes dans la forêt: Parc naturel régional du Vercors.
- Haygarth, P.M., Condron, L.M., Heathwaite, A.L., Turner, B.L., et Harris, G.P., 2005, The phosphorus transfer continuum: Linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach: *Science of the Total Environment*, v. 344, no. 1-3, p. 5–14.
- He, Q., et Owens, P., 1995, Determination of suspended sediment provenance using caesium-137, unsupported lead-210 and radium-226: A numerical mixing model approach: *Sediment and water quality in river catchments*, p. 207–227.
- Heath, L.E., et Saunders, V.A., 2006, Assessing the Potential of Bacterial DNA Profiling for Forensic Soil Comparisons*: *Journal of forensic sciences*, v. 51, no. 5, p. 1062–1068.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., et Mopper, K., 2008, Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter: *Limnology and Oceanography*, v. 53, no. 3, p. 955–969.
- Henderson, P., 1984, General geochemical properties and abundances of the rare earth elements: *Rare Earth Element Geochemistry*, v. 2, p. 1–32.

- Her, N., Amy, G., Foss, D., et Cho, J., 2002, Variations of molecular weight estimation by HP-size exclusion chromatography with UVA versus online DOC detection: *Environmental science & technology*, v. 36, no. 15, p. 3393–3399.
- Herbillon, A.J., 1986, Chemical estimation of weatherable minerals present in the diagnostic horizons of low activity clay soils.
- Hesterberg, D., Zhou, W., Hutchison, K.J., Beauchemin, S., et Sayers, D.E., 1999, XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 6, no. 3, p. 636-638.
- Hetényi, M., Nyilas, T., et Toth, T.M., 2005, Stepwise Rock-Eval pyrolysis as a tool for typing heterogeneous organic matter in soils: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, no. 1-2, p. 45–54.
- Hillier, S., 2001, Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeenshire, UK: *The Science of the Total Environment*, v. 265, no. 1-3, p. 281–293.
- Hongve, D., 1999, Production of dissolved organic carbon in forested catchments: *Journal of Hydrology*, v. 224, no. 3-4, p. 91–99.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., et Hooper, R.P., 1989, The prediction of aquatic sediment-associated trace element concentrations using selected geochemical factors: *Hydrological processes*, v. 3, no. 4, p. 347–364.
- Horswell, J., Cordiner, S.J., Maas, E.W., Martin, T.M., Sutherland, K.B., Speir, T.W., Nogales, B., et Osborn, A.M., 2002, Forensic comparison of soils by bacterial community DNA profiling.: *Journal of forensic sciences*, v. 47, no. 2, p. 350.
- Hu, F.S., Brubaker, L.B., et Anderson, P.M., 1995, Postglacial vegetation and climate change in the northern Bristol Bay region, southwestern Alaska: *Quaternary Research*, v. 43, no. 3, p. 382–392.
- Hu, F.S., Brubaker, L.B., et Anderson, P.M., 1993, A 12,000 year record of vegetation change and soil development from Wien Lake, central Alaska: *Canadian Journal of Botany*, v. 71, p. 1133–1142.
- Hunt, J.M., Wisherd, M.P., et Bonham, L.C., 1950, Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds: *Analytical Chemistry*, v. 22, no. 12, p. 1478–1497.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., et Hwan Kim, Y., 2001, Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources: *Water research*, v. 35, no. 17, p. 4019–4028.
- INFRARED, T., 1989, Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 53.
- Jackson, R.B., Canadell, J., Ehleringer, J.R., Mooney, H.A., Sala, O.E., et Schulze, E.D., 1996, A global analysis of root distributions for terrestrial biomes: *Oecologia*, v. 108,

no. 3, p. 389–411.

- Jacob, J., Disnar, J.R., Arnaud, F., Billaud, Y., Chapron, E., Sicre, M.A., et Boscardin, R., 2009, High resolution record of millet cultivation during the Bronze Age around Lake le Bourget (French Alps). Is there any climatic control?:
- Jacob, J., Disnar, J.R., Arnaud, F., Chapron, E., Debret, M., Lallier-Vergès, E., Desmet, M., et Revel, M., 2007, Millet cultivation history in the alps during the last 6000 yrs as revealed by a sedimentary biomarker.:
- Jacob, J., Disnar, J.R., Arnaud, F., Gauthier, E., Billaud, Y., Chapron, E., et Bardoux, G., 2009, Impacts of new agricultural practices on soil erosion during the Bronze Age in the French Prealps: The Holocene, v. 19, no. 2, p. 241.
- Janik, L.J., Merry, R.H., Forrester, S.T., Lanyon, D.M., et Rawson, A., 2007, Rapid prediction of soil water retention using mid infrared spectroscopy: Soil Science Society of America Journal, v. 71, no. 2, p. 507–514.
- Jenny, H., et others, 1941, Factors of soil formation:
- Johnson, D.L., et Watson-Stegner, D., 1987, Evolution model of pedogenesis: Soil Science, v. 143, no. 5, p. 349.
- Jouquet, P., Henry-des-Tureaux, T., Mathieu, J., Thu, T.D., Duc, T.T., et Orange, D., 2010, Utilization of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to quantify the impact of earthworms on soil and carbon erosion in steep slope ecosystem:: A study case in Northern Vietnam: CATENA, v. 81, no. 2, p. 113–116.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., et Zech, W., 2001, Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany: Biogeochemistry, v. 55, no. 2, p. 103–143.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., et Zech, W., 2002, The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: changes induced by seasons and passage through the mineral soil: Organic Geochemistry, v. 33, no. 3, p. 307–318.
- Kaiser, K., et Zech, W., 1998, Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils: Soil Science, v. 163, no. 9, p. 714.
- Kalbitz, K., Schwesig, D., Schmerwitz, J., Kaiser, K., Haumaier, L., Glaser, B., Ellerbrock, R., et Leinweber, P., 2003, Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation: Soil Biology and Biochemistry, v. 35, no. 8, p. 1129–1142.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.H., Michalzik, B., et Matzner, E., 2000, Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review: Soil Science, v. 165, no. 4, p. 277.

- Klages, M.G., et others, 1975, Suspended Solids Carried by the Gallatin River of Southwestern Montana: II. Using Mineralogy for Inferring Sources1: *Journal of Environmental Quality*, v. 4, no. 1, p. 68.
- Kraus, M.J., 1999, Paleosols in clastic sedimentary rocks: their geologic applications: *Earth-Science Reviews*, v. 47, no. 1-2, p. 41–70.
- Kuo, L., Herbert, B.E., et Louchouart, P., 2008, Can levoglucosan be used to characterize and quantify char/charcoal black carbon in environmental media?: *Organic Geochemistry*, v. 39, no. 10, p. 1466-1478.
- Lafargue, E., Marquis, F., et Pillot, D., 1998, Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies: *Oil & Gas Science and Technology*, v. 53, no. 4, p. 421–437.
- Laveuf, C., et Cornu, S., 2009, A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes: *Geoderma*, v. 154, no. 1-2, p. 1–12.
- Laveuf, C., Cornu, S., et Juillot, F., 2008, Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes: *Comptes Rendus Geosciences*, v. 340, no. 8, p. 523–532.
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N., et Nichols, P., 1996, Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters: *Water Research*, v. 30, no. 12, p. 2893–2900.
- Leenheer, J.A., et Croué, J.P., 2003, Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter: *Environmental science & technology*, v. 37, no. 1, p. 18–26.
- Legros, J.P., 2007, Les grands sols du monde: PPUR presses polytechniques.
- Letskeman, L.P., Tiessen, H., et Campbell, C.A., 1996, Phosphorus transformations and redistribution during pedogenesis of western Canadian soils: *Geoderma*, v. 71, no. 3-4, p. 201–218.
- Li, C., Chen, Q., Zhang, J., Yang, S., et Fan, D., 2000, Stratigraphy and paleoenvironmental changes in the Yangtze Delta during the Late Quaternary: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 18, no. 4, p. 453–469.
- Loh, A.N., Canuel, E.A., et Bauer, J.E., 2008, Potential source and diagenetic signatures of oceanic dissolved and particulate organic matter as distinguished by lipid biomarker distributions: *Marine Chemistry*, v. 112, no. 3-4, p. 189–202.
- Lu, Y., et Meyers, P.A., 2009, Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003: *Organic Geochemistry*, v. 40, no. 8, p. 912–921.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., et Probst, J.L., 1996, River discharges of carbon to the world's oceans: determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon= Transports de carbone par les fleuves aux océans: régionalisation des apports d'alcalinité et de carbone organique dissous et particulaire: *Comptes rendus de*

- l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes, v. 323, no. 12, p. 1007–1014.
- Mackereth, F.J., 1966, Some chemical observations on post-glacial lake sediments: Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences, v. 250, no. 765, p. 165.
- Marguet, A., Bintz, P., Nicod, P.Y., Picavet, R., Rey, P.J., et Thirault, E., 2009, Eléments pour une histoire du peuplement nord-alpin français entre 10000 et 2700 ans BP:
- Marschner, B., et Kalbitz, K., 2003, Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils: Geoderma, v. 113, no. 3-4, p. 211–235.
- Martin-Neto, L., Vieira, E.M., et Sposito, G., 1994, Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study: Environmental Science & Technology, v. 28, no. 11, p. 1867–1873.
- Mathys, N., Brochot, S., Meunier, M., et Richard, D., 2003, Erosion quantification in the small marly experimental catchments of Draix (Alpes de Haute Provence, France). Calibration of the ETC rainfall-runoff-erosion model: Catena, v. 50, no. 2-4, p. 527–548.
- Mathys, N., Klotz, S., Esteves, M., Descroix, L., et Lapetite, J.M., 2005, Runoff and erosion in the Black Marls of the French Alps: observations and measurements at the plot scale: Catena, v. 63, no. 2-3, p. 261–281.
- Maurice, P.A., Cabaniss, S.E., Drummond, J., et Ito, E., 2002a, Hydrogeochemical controls on the variations in chemical characteristics of natural organic matter at a small freshwater wetland: Chemical Geology, v. 187, no. 1-2, p. 59–77.
- Maurice, P.A., Cabaniss, S.E., Drummond, J., et Ito, E., 2002b, Hydrogeochemical controls on the variations in chemical characteristics of natural organic matter at a small freshwater wetland: Chemical Geology, v. 187, no. 1-2, p. 59–77.
- Mavris, C., Egli, M., Plötze, M., Blum, J.D., Mirabella, A., Giaccari, D., et Haeberli, W., 2010, Initial stages of weathering and soil formation in the Morteratsch proglacial area (Upper Engadine, Switzerland): Geoderma, v. 155, no. 3-4, p. 359–371.
- McBratney, A.B., Minasny, B., et Viscarra Rossel, R., 2006, Spectral soil analysis and inference systems: A powerful combination for solving the soil data crisis: Geoderma, v. 136, no. 1-2, p. 272–278.
- McCarty, G.W., et Reeves, J.B., 2006, Comparison of near infrared and mid infrared diffuse reflectance spectroscopy for field-scale measurement of soil fertility parameters: Soil Science, v. 171, no. 2, p. 94.
- McCarty, G.W., Reeves III, J.B., Reeves, V.B., Follett, R.F., et Kimble, J.M., 2002, Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement.:

- McLennan, S.M., 1989, Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 21, no. 1, p. 169.
- Meinschein, W.G., et Kenny, G.S., 1957, Analyses of chromatographic fraction of organic extracts of soils: *Analytical Chemistry*, v. 29, no. 8, p. 1153–1161.
- Meyers, P.A., et Ishiwatari, R., 1993, Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments: *Organic Geochemistry*, v. 20, no. 7, p. 867–900.
- Meyers, P.A., et Lallier-Vergès, E., 1999, Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates: *Journal of Paleolimnology*, v. 21, no. 3, p. 345–372.
- Miano, T.M., et Senesi, N., 1992, Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry: *Science of the total environment*, v. 117, p. 41–51.
- Millard, P., Midwood, A.J., Hunt, J.E., Barbour, M.M., et Whitehead, D., 2010, Quantifying the contribution of soil organic matter turnover to forest soil respiration, using natural abundance [δ] ^{13}C : *Soil Biology and Biochemistry*, v. 42, no. 6, p. 935–943.
- Millet, L., Arnaud, F., Heiri, O., Magny, M., Verneaux, V., et Desmet, M., 2009, Late-Holocene summer temperature reconstruction from chironomid assemblages of Lake Anterne, northern French Alps: *The Holocene*, v. 19, no. 2, p. 317.
- Minasny, B., McBratney, A., et others, 2008, Quantitative models for pedogenesis—A review: *Geoderma*, v. 144, no. 1-2, p. 140–157.
- Minella, J.P., Walling, D.E., et Merten, G.H., 2008, Combining sediment source tracing techniques with traditional monitoring to assess the impact of improved land management on catchment sediment yields: *Journal of Hydrology*, v. 348, no. 3-4, p. 546–563.
- Morgan, R.M., et Bull, P.A., 2007, The philosophy, nature and practice of forensic sediment analysis: *Progress in Physical Geography*, v. 31, no. 1, p. 43.
- Moron, A., et Cozzolino, D., 2003, Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils: *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 11, no. 2, p. 145–154.
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Waite, T.D., et Ruiz, G.M., 2008, Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy: *Marine Chemistry*, v. 108, no. 1-2, p. 40–58.
- Nesbitt, H.W., et Young, G.M., 1984, Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, no. 7, p. 1523–1534.
- Noel, H., Garbolino, E., Brauer, A., Lallier-Verges, E., de Beaulieu, J.L., et Disnar, J.R., 2001, Human impact and soil erosion during the last 5000 yrs as recorded in lacustrine

- sedimentary organic matter at Lac d'Annecy, the French Alps: *Journal of Paleolimnology*, v. 25, no. 2, p. 229–244.
- Onstad, G.D., Canfield, D.E., Quay, P.D., et Hedges, J.I., 2000, Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: Lignin phenol and stable carbon isotope compositions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, no. 20, p. 3539–3546.
- Oostwoud Wijdenes, D.J., et Ergenzinger, P., 1998, Erosion and sediment transport on steep marly hillslopes, Draix, Haute-Provence, France: an experimental field study: *Catena*, v. 33, no. 3-4, p. 179–200.
- Oros, D.R., Abas, M.R.B., Omar, N.Y.M.J., Rahman, N.A., et Simoneit, B.R.T., 2006, Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses: *Applied Geochemistry*, v. 21, no. 6, p. 919–940.
- Oros, D.R., et Ross, J.R.M., 2005, Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: Spatial distributions, temporal trends, and sources (1993–2001): *Marine Environmental Research*, v. 60, no. 4, p. 466–488.
- Ortu, E., David, F., et Caramiello, R., 2003, Rôle de l'homme dans l'histoire de la végétation de la vallée Ellero (Alpes maritimes, Italie): Man's role in the vegetation history in the Ellero Valley (Maritime Alps, Italy): *Comptes Rendus Biologies*, v. 326, no. 7, p. 631–637.
- Ortu, E., David, F., et Peyron, O., 2010, Pollen-inferred palaeoclimate reconstruction in the Alps during the Lateglacial and the early Holocene: how to estimate the effect of elevation and local parameters: *Journal of Quaternary Science*, v. 25, no. 5, p. 651–661.
- Owens, P.N., Batalla, R.J., Collins, A.J., Gomez, B., Hicks, D.M., Horowitz, A.J., Kondolf, G.M., Marden, M., Page, M.J., Peacock, D.H., et others, 2005, Fine-grained sediment in river systems: environmental significance and management issues: *River research and applications*, v. 21, no. 7, p. 693–717.
- Pardo, P., Rauret, G., et Lopez-Sanchez, J.F., 2003, Analytical approaches to the determination of phosphorus partitioning patterns in sediments: *Journal of Environmental Monitoring*, v. 5, no. 2, p. 312–318.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., et Lamotte, M., 2000, Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs: *Organic geochemistry*, v. 31, no. 12, p. 1765–1781.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., et Lamotte, M., 2000, Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs: *Organic Geochemistry*, v. 31, no. 12, p. 1765–1781.
- Peart, M.R., et Walling, D.E., 1983, Fingerprinting sediment source: the example of a drainage basin in Devon, UK: *IAINAGE BASIN> IMENT DELIVE!*, p. 41.

- Peltovuori, T., Uusitalo, R., et Kauppila, T., 2002, Phosphorus reserves and apparent phosphorus saturation in four weakly developed cultivated pedons: *Geoderma*, v. 110, no. 1-2, p. 35–47.
- Pennington, W., 1986, Lags in adjustment of vegetation to climate caused by the pace of soil development. Evidence from Britain: *Plant Ecology*, v. 67, no. 2, p. 105–118.
- Perga, M.E., Kainz, M., Matthews, B., et Mazumder, A., 2006, Carbon pathways to zooplankton: insights from the combined use of stable isotope and fatty acid biomarkers: *Freshwater Biology*, v. 51, no. 11, p. 2041–2051.
- Perga, M.E., et Gerdeaux, D., 2003, Using the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of whitefish scales for retrospective ecological studies: changes in isotope signatures during the restoration of Lake Geneva, 1980–2001: *Journal of Fish Biology*, v. 63, no. 5, p. 1197–1207.
- Perrette, Y., Delannoy, J.J., Bolvin, H., Cordonnier, M., Destombes, J.L., Zhilinskaya, E.A., et Aboukais, A., 2000, Comparative study of a stalagmite sample by stratigraphy, laser induced fluorescence spectroscopy, EPR spectrometry and reflectance imaging: *Chemical Geology*, v. 162, no. 3-4, p. 221–243.
- Perrette, Y., Delannoy, J.J., Desmet, M., Lignier, V., et Destombes, J.L., 2005, Speleothem organic matter content imaging. The use of a Fluorescence Index to characterise the maximum emission wavelength: *Chemical geology*, v. 214, no. 3-4, p. 193–208.
- Peuravuori, J., Koivikko, R., et Pihlaja, K., 2002, Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy: *Water research*, v. 36, no. 18, p. 4552–4562.
- Peuravuori, J., et Pihlaja, K., 1997, Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances: *Analytica Chimica Acta*, v. 337, no. 2, p. 133–149.
- Piccolo, A., 2001, The supramolecular structure of humic substances: *Soil Science*, v. 166, no. 11, p. 810.
- Poulenard, J., Podwojewski, P., Janeau, J.L., et Collinet, J., 2001, Runoff and soil erosion under rainfall simulation of Andisols from the Ecuadorian Paramo: effect of tillage and burning: *Catena*, v. 45, no. 3, p. 185–207.
- Pourret, O., 2006, Impact de la matière organique sur le comportement des terres rares en solution: étude expérimentale et modélisation:
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., et Dia, A., 2007, Rare earth elements complexation with humic acid: *Chemical Geology*, v. 243, no. 1-2, p. 128–141.
- Pourret, O., Dia, A., Davranche, M., Gruau, G., Hénin, O., et Angee, M., 2007, Organo-colloidal control on major-and trace-element partitioning in shallow groundwaters: Confronting ultrafiltration and modelling: *Applied Geochemistry*, v. 22, no. 8, p. 1568–1582.

- Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Davranche, M., et Molénat, J., 2010, Colloidal Control on the Distribution of Rare Earth Elements in Shallow Groundwaters: Aquatic Geochemistry, v. 16, no. 1, p. 31–59.
- Pourriot, R., et Meybeck, M., 1995, Limnologie générale:
- Povnnennykh, A.S., et SSR, K.U., 1978, The use of infrared spectra for the determination of minerals: American Mineralogist, v. 63, p. 956–959.
- Puglisi, E.N., Capri, M., Trevisan, E., Del Re, M., et Attilio, A.M., 2003, Cholesterol, β -sitosterol, ergosterol, and coprostanol in agricultural soils: Journal of environmental quality, v. 32, no. 2, p. 466.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., et Pio, C., 2007, Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background: J. Geophys. Res., v. 112, p. D23S05.
- Pye, K., Blott, S.J., et Wray, D.S., 2006, Elemental analysis of soil samples for forensic purposes by inductively coupled plasma spectrometry—precision considerations: Forensic science international, v. 160, no. 2-3, p. 178–192.
- Ramseyer, K., Miano, T.M., D'orazio, V., Wildberger, A., Wagner, T., et Geister, J., 1997, Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons: Organic Geochemistry, v. 26, no. 5-6, p. 361–378.
- Rawlins, B.G., et Cave, M., 2004, Investigating multi-element soil geochemical signatures and their potential for use in forensic studies: Geological Society London Special Publications, v. 232, no. 1, p. 197.
- Raymond, P.A., et Bauer, J.E., 2001, Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean: Nature, v. 409, no. 6819, p. 497–500.
- Reeves III, J.B., McCarty, G.W., et Reeves, V.B., 2001, Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative analysis of agricultural soils: J. Agric. Food Chem., v. 49, no. 2, p. 766–772.
- Reeves, J.B., Francis, B.A., et Hamilton, S.K., 2005, Specular reflection and diffuse reflectance spectroscopy of soils: Applied spectroscopy, v. 59, no. 1, p. 39–46.
- Retallack, G.J., 2008, Soils of the past: an introduction to paleopedology: Wiley-Blackwell.
- Rey, P.J., 2009, Sociétés et fluctuations du climat dans les Alpes nord-occidentales au Néolithique moyen:
- Rey, P.J., Batigne-Vallet, C., Collombet, J., Delhon, C., Lucie, M., Moulin, B., Poulenard, J., Scoccimaro, N., Sordoillet, D., Thiebault, S., et others, 2010, Approche archéologique et environnementale des premiers peuplements alpins autour du col du Petit Saint-Bernard (Savoie, Vallée d'Aoste): un bilan d'étape.:

- Richardson, S.J., Peltzer, D.A., Allen, R.B., et McGlone, M.S., 2005, Resorption proficiency along a chronosequence: responses among communities and within species: *Ecology*, v. 86, no. 1, p. 20–25.
- Richardson, S.J., Peltzer, D.A., Allen, R.B., McGlone, M.S., et Parfitt, R.L., 2004, Rapid development of phosphorus limitation in temperate rainforest along the Franz Josef soil chronosequence: *Oecologia*, v. 139, no. 2, p. 267–276.
- Riffaldi, R., et Schnitzer, M., 1972a, Effects of diverse experimental conditions on ESR spectra of humic substances: *Geoderma*, v. 8, no. 1, p. 1–10.
- Riffaldi, R., et Schnitzer, M., 1972b, Electron spin resonance spectrometry of humic substances: *Soil Science Society of America Journal*, v. 36, no. 2, p. 301.
- Rimmer, D.L., 2006, Free radicals, antioxidants, and soil organic matter recalcitrance: *European journal of soil science*, v. 57, no. 2, p. 91–94.
- Rodier, C., et Robert, M., 1995, Une approche au niveau particulaire, de la spéciation du phosphore dans les sols= A new approach to phosphorus speciation in soils: *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, v. 321, no. 9, p. 769–774.
- Rollinson, H.R., et Rollinson, H.R., 1995, Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation: Longman Harlow.
- Ross, J.R.M., et Oros, D.R., 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the San Francisco Estuary water column: Sources, spatial distributions, and temporal trends (1993-2001): *Chemosphere*, v. 57, no. 8, p. 909-920.
- Ruddiman, W.F., 2010, *Plows, plagues, and petroleum: how humans took control of climate*: Princeton Univ Pr.
- Ruddiman, W.F., 2003, The anthropogenic greenhouse era began thousands of years ago: *Climatic Change*, v. 61, no. 3, p. 261–293.
- Ruddiman, W.F., 2007, The early anthropogenic hypothesis: Challenges and responses: *Reviews of Geophysics*, v. 45, no. 4, p. RG4001.
- Ruddiman, W.F., et Ellis, E.C., 2009, Effect of per-capita land use changes on Holocene forest clearance and CO2 emissions: *Quaternary Science Reviews*, v. 28, no. 27-28, p. 3011–3015.
- Ruffell, A., et Wiltshire, P., 2004, Conjunctive use of quantitative and qualitative X-ray diffraction analysis of soils and rocks for forensic analysis: *Forensic science international*, v. 145, no. 1, p. 13–23.
- Ruxton, B.P., 1968, Measures of the degree of chemical weathering of rocks: *The Journal of Geology*, v. 76, no. 5, p. 518–527.
- Schaetzl, R.J., et Anderson, S., 2005, *Soils: Genesis and geomorphology*: Cambridge Univ Pr.

- Schlesinger, W.H., et Andrews, J.A., 2000, Soil respiration and the global carbon cycle: *Biogeochemistry*, v. 48, no. 1, p. 7–20.
- Schnitzer, M., et Levesque, M., 1979, Electron spin resonance as a guide to the degree of humification of peats: *Soil Science*, v. 127, no. 3, p. 140.
- Schnitzer, M., Shearer, D.A., et Wright, J.R., 1959, A study in the infrared of high-molecular weight organic matter extracted by various reagents from a Podzolic B horizon: *Soil Science*, v. 87, no. 5, p. 252.
- Schnitzer, M., et Skinner, S.I.M., 1969, Free radicals in soil humic compounds: *Soil Science*, v. 108, no. 6, p. 383.
- Senesi, N., 1990, Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals.: Part II. The fluorescence spectroscopy approach: *Analytica Chimica Acta*, v. 232, p. 77–106.
- Senesi, N., et Schnitzer, M., 1977, Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid: *Soil Science*, v. 123, no. 4, p. 224.
- Sharpley, A.N., et Smith, S.J., 1985, Fractination of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soils.:
- Sharpley, A.N., Tiessen, H., et Cole, C.V., 1987, Soil phosphorus forms extracted by soil tests as a function of pedogenesis.:
- Sheldon, N.D., 2006, Abrupt chemical weathering increase across the Permian-Triassic boundary: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 231, no. 3-4, p. 315–321.
- Sheldon, N.D., 2003, Pedogenesis and geochemical alteration of the Picture Gorge subgroup, Columbia River basalt, Oregon: *Geological Society of America Bulletin*, v. 115, no. 11, p. 1377.
- Sheldon, N.D., Retallack, G.J., et Tanaka, S., 2002, Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon: *The Journal of geology*,, p. 687–696.
- Sheldon, N.D., et Tabor, N.J., 2009, Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols: *Earth-Science Reviews*, v. 95, no. 1-2, p. 1–52.
- Shin, H.S., Monsallier, J.M., et Choppin, G.R., 1999, Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid: *Talanta*, v. 50, no. 3, p. 641–647.
- Siebielec, G., McCarty, G.W., Stuczynski, T.I., et Reeves III, J.B., 2004, Near-and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content.:
- Slaymaker, O., Souch, C., Menounos, B., et Filippelli, G., 2003, *Advances in Holocene*

- mountain geomorphology inspired by sediment budget methodology: *Geomorphology*, v. 55, no. 1-4, p. 305–316.
- Smeck, N.E., 1985, Phosphorus dynamics in soils and landscapes: *Geoderma*, v. 36, no. 3-4, p. 185–199.
- Sommer, M., Gerke, H.H., et Deumlich, D., 2008, Modelling soil landscape genesis—A: *Geoderma*, v. 145, no. 3-4, p. 480–493.
- Stadnitskaia, A., Ivanov, M.K., et Sinninghe Damsté, J.S., 2008, Application of lipid biomarkers to detect sources of organic matter in mud volcano deposits and post-eruptional methanotrophic processes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic: *Marine Geology*, v. 255, no. 1-2, p. 1–14.
- Stedmon, C.A., Markager, S., et Bro, R., 2003, Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy: *Marine Chemistry*, v. 82, no. 3-4, p. 239–254.
- Steelink, C., et Tollin, G., 1962, Stable free radicals in soil humic acid: *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 59, no. 1, p. 25–34.
- Stevenson, F.J., et Goh, K.M., 1971, Infrared spectra of humic acids and related substances: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, no. 5, p. 471–483.
- Stewart, J.W., et Tiessen, H., 1987, Dynamics of soil organic phosphorus: *Biogeochemistry*, v. 4, no. 1, p. 41–60.
- Sugita, R., et Marumo, Y., 2001, Screening of soil evidence by a combination of simple techniques: validity of particle size distribution: *Forensic science international*, v. 122, no. 2-3, p. 155–158.
- Sugita, R., et Marumo, Y., 1996, Validity of color examination for forensic soil identification: *Forensic science international*, v. 83, no. 3, p. 201–210.
- Sutton, R., et Sposito, G., 2005, Molecular structure in soil humic substances: The new view: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, no. 23, p. 9009–9015.
- Swift, R.S., 1999, Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction, and opinion: *Soil science*, v. 164, no. 11, p. 790.
- Syers, J.K., et Walker, T.W., 1969, Phosphorus transformations in a chronosequence of soils developed on wind-blown sand in New Zealand: *European Journal of Soil Science*, v. 20, no. 1, p. 57–64.
- Syvitski, J.P., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., et Green, P., 2005, Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean: *Science*, v. 308, no. 5720, p. 376.
- Tabor, N.J., Montañez, I.P., Kelso, K.A., Currie, B., Shipman, T., et Colombi, C., 2006, A Late Triassic soil catena: Landscape and climate controls on paleosol morphology and

- chemistry across the Carnian-age Ischigualasto–Villa Union basin, northwestern Argentina: Paleoenvironmental record and applications of calcretes and palustrine carbonates,, p. 17.
- Tabor, N.J., et Montanez, I.P., 2002, Shifts in late Paleozoic atmospheric circulation over western equatorial Pangea: Insights from pedogenic mineral $\delta^{18}\text{O}$ compositions: *Geology*, v. 30, no. 12, p. 1127.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., et Dupré, B., 1999, Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site): Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, v. 46, no. 5, p. 733–755.
- Tate, K.R., Giltrap, D.J., Claydon, J.J., Newsome, P.F., Atkinson, I.A.E., Taylor, M.D., et Lee, R., 1997, Organic carbon stocks in New Zealand's terrestrial ecosystems: *Journal of the Royal Society of New Zealand*, v. 27, no. 3, p. 315–335.
- Taunton, A.E., Welch, S.A., et Banfield, J.F., 2000, Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation: *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303, p. 30–36.
- Terry, D.O., et others, 2001, Paleopedology of the Chadron Formation of Northwestern Nebraska: implications for paleoclimatic change in the North American midcontinent across the Eocene-Oligocene boundary: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 168, no. 1-2, p. 1–38.
- Thanasoulas, N.C., Piliouris, E.T., Kotti, M.S., et Evmiridis, N.P., 2002, Application of multivariate chemometrics in forensic soil discrimination based on the UV-Vis spectrum of the acid fraction of humus: *Forensic science international*, v. 130, no. 2-3, p. 73–82.
- Theng, B.K.G., Wake, J.R.H., et Posner, A.M., 1966, The infrared spectrum of humic acid: *Soil Sci*, v. 102, no. 1, p. 70–72.
- Theiboult, S., et Bintz, P., 1997, Les grottes du Vercors et des massifs subalpins. Relations homme et milieu végétal= The Caves in the Vercors and Subalpin area. Relationships between Man and Natural Environment: *Documents d'archéologie en Rhône-Alpes*, , no. 15, p. 23–38.
- Tipping, E., Woof, C., Rigg, E., Harrison, A.F., Ineson, P., Taylor, K., Benham, D., Poskitt, J., Rowland, A.P., Bol, R., et others, 1999, Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment: *Environment International*, v. 25, no. 1, p. 83–95.
- Traina, S.J., Novak, J., et Smeck, N.E., 1990, An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids: *Journal of environmental quality*, v. 19, no. 1, p. 151–153.
- Trasar-Cepeda, M.C., Gil-Sotres, F., et Guitian-Ojea, F., 1990, Relation between phosphorus fractions and development of soils from Galicia (NW Spain): *Geoderma*, v. 47, no. 1-

2, p. 139–150.

- Trevisan, D., Dorioz, J.M., Poulenard, J., Quetin, P., Combaret, C.P., et Merot, P., 2010, Mapping Of Critical Source Areas For Diffuse Fecal Bacterial Pollution In Extensively Grazed Watersheds: *Water Research*,
- Turner, B.L., Condon, L.M., Richardson, S.J., Peltzer, D.A., et Allison, V.J., 2007, Soil organic phosphorus transformations during pedogenesis: *Ecosystems*, v. 10, no. 7, p. 1166–1181.
- Tyagi, P., Edwards, D.R., et Coyne, M.S., 2009, Fecal sterol and bile acid biomarkers: runoff concentrations in animal waste-amended pastures: *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 198, no. 1, p. 45–54.
- Tyagi, P., Edwards, D.R., et Coyne, M.S., 2007, Use of selected chemical markers in combination with a multiple regression model to assess the contribution of domesticated animal sources of fecal pollution in the environment: *Chemosphere*, v. 69, no. 10, p. 1617–1624.
- Tyagi, P., Edwards, D.R., et Coyne, M.S., 2008, Use of sterol and bile acid biomarkers to identify domesticated animal sources of fecal pollution: *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 187, no. 1, p. 263–274.
- Tyler, G., 2004a, Rare earth elements in soil and plant systems-A review: *Plant and Soil*, v. 267, no. 1, p. 191–206.
- Tyler, G., 2004b, Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol: *Geoderma*, v. 119, no. 3-4, p. 277–290.
- Ugolini, F.C., et Dahlgreen, R., 1987, The mechanism of podzolization as revealed by soil solution studies:
- Van Waes, C., Mestdagh, I., Lootens, P., et Carlier, L., 2005, Possibilities of near infrared reflectance spectroscopy for the prediction of organic carbon concentrations in grassland soils: *The Journal of Agricultural Science*, v. 143, no. 06, p. 487–492.
- Vannière, B., Colombaroli, D., Chapron, E., Leroux, A., Tinner, W., et Magny, M., 2008, Climate versus human-driven fire regimes in Mediterranean landscapes: the Holocene record of Lago dell'Accesa (Tuscany, Italy): *Quaternary Science Reviews*, v. 27, no. 11-12, p. 1181–1196.
- Vass, A.A., Bass, W.M., Wolt, J.D., Foss, J.E., et Ammons, J.T., 1992, Time since death determinations of human cadavers using soil solution.: *Journal of Forensic Sciences*, v. 37, no. 5, p. 1236.
- Venkatesan, M.I., et Kaplan, I.R., 1990, Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California: *Environmental science & technology*, v. 24, no. 2, p. 208–214.
- Venkatesan, M.I., et Mirsadeghi, F.H., 1992, Coprostanol as sewage tracer in McMurdo

- Sound, Antarctica: Marine pollution bulletin, v. 25, no. 9-12, p. 328–333.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N., et Michard, A., 2000, Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments: *Chemical Geology*, v. 169, no. 1-2, p. 211–241.
- Viers, J., Dupré, B., et Gaillardet, J., 2009, Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database: *Science of the total Environment*, v. 407, no. 2, p. 853–868.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.L., et Braun, J.J., 1997, Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters: *Chemical Geology*, v. 140, no. 3-4, p. 181–206.
- Vinkler, P., Lakatos, B., et Meisel, J., 1976, Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes: *Geoderma*, v. 15, no. 3, p. 231–242.
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., et Skjemstad, J.O., 2006, Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties: *Geoderma*, v. 131, no. 1-2, p. 59–75.
- Volkman, J.K., Revill, A.T., Holdsworth, D.G., et Fredericks, D., 2008, Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes: *Organic Geochemistry*, v. 39, no. 6, p. 689–710.
- Vonk, J., Gustafsson, \., et van Dongen, B., 2008, Molecular 14-C analyses on lipid biomarkers in the water column and surface sediments reveal rapid aging of remobilized terrestrial organic carbon in a sub-Arctic basin:
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., et Giger, W., 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—I. Compounds having anthropogenic origins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, no. 3, p. 403-413.
- Walden, J., Slattery, M.C., et Burt, T.P., 1997, Use of mineral magnetic measurements to fingerprint suspended sediment sources: approaches and techniques for data analysis: *Journal of Hydrology*, v. 202, no. 1-4, p. 353–372.
- Walker, T.W., 1964, The significance of phosphorus in pedogenesis, *dans Proceedings*, p. 295.
- Walker, T.W., et Syers, J.K., 1976, The fate of phosphorus during pedogenesis: *Geoderma*, v. 15, no. 1, p. 1–19.
- Wall, G.J., et others, 1976, Mineralogy and Related Parameters of Fluvial Suspended Sediments in Northwestern Ohio1: *Journal of Environmental Quality*, v. 5, no. 2, p. 168.

- Wallbrink, P.J., Murray, A.S., et Olley, J.M., 1999, Relating suspended sediment to its original soil depth using fallout radionuclides: *Soil Science Society of America Journal*, v. 63, no. 2, p. 369–378.
- Walling, D.E., et Collins, A.L., 2008, The catchment sediment budget as a management tool: *Environmental Science & Policy*, v. 11, no. 2, p. 136–143.
- Walling, D.E., Collins, A.L., et Stroud, R.W., 2008, Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments: *Journal of Hydrology*, v. 350, no. 3-4, p. 274–289.
- Walling, D.E., et Peart, M.R., 1979, Suspended sediment sources identified by magnetic measurements: *Nature*, v. 281, p. 110–113.
- Walling, D.E., Russell, M.A., Hodgkinson, R.A., et Zhang, Y., 2002, Establishing sediment budgets for two small lowland agricultural catchments in the UK: *Catena*, v. 47, no. 4, p. 323–353.
- Wang, D., Dorioz, J.M., Trevisan, D., Braun, D.C., Windhausen, L.J., et Vansteelant, J.Y., 2004, Using a landscape approach to interpret diffuse phosphorus pollution and assist with water quality management in the basins of Lake Champlain (Vermont) and lac Léman (France): *Lake Champlain: partnership and research in the New Millenium*. Manley T. and all Eds. Kluwer Acad., p. 159–189.
- White, J.L., 1971, Interpretation of infrared spectra of soil minerals: *Soil science*, v. 112, no. 1, p. 22.
- White, W.B., 1981, Reflectance spectra and color in speleothems: *National Speleological Society Bulletin*, v. 43:
- Wiesenberg, G.L., Gocke, M., et Kuzyakov, Y., 2010, Optimization of ^{14}C liquid scintillation counting of plant and soil lipids to trace short term formation, translocation and degradation of lipids: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, v. 284, no. 1, p. 99–108.
- Wilcke, W., 2000, SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil - a Review :. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 163, no. 3, p. 229-248.
- Willis, K.J., Braun, M., Sűmegi, P., et Toth, A., 1997, Does soil change cause vegetation change or vice versa? A temporal perspective from Hungary: *Ecology*, v. 78, no. 3, p. 740–750.
- Zhang, H., 2009, Fractionation of soil phosphorus: *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters Second Edition*, p. 50.
- Zhang, W., Yu, L., Lu, M., Zheng, X., et Shi, Y., 2007, Magnetic properties and geochemistry of the Xiashu Loess in the present subtropical area of China, and their implications for pedogenic intensity: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 260, no. 1-2, p. 86–97.

- Zhou, Q., Cabaniss, S.E., et Maurice, P.A., 2000, Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances: *Water Research*, v. 34, no. 14, p. 3505–3514.
- Zsolnay, A., 2003, Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions: *Geoderma*, v. 113, no. 3-4, p. 187–209.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., et Saccomandi, F., 1999, Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying: *Chemosphere*, v. 38, no. 1, p. 45–50.

Annexe.
Première page des articles
publiés les plus significatifs



Climate and vegetation determine soil organic matter status in an alpine inner-tropical soil catena in the Fan Si Pan Mountain, Vietnam

P. Podwojewski^{a,c,*}, J. Poulénard^b, Minh Luu Nguyet^c, A. de Rouw^d, Van Thiet Nguyen^c, Quang Ha Pham^e, Duc Toan Tran^c

^a IRD, UMR BIOEMCO (Institut de Recherche pour le Développement) c/o School of Bioresources Engineering and Environmental Hydrology, University of KwaZulu-Natal, Box X01, Scottsville, 3209, South Africa

^b EDYTEM, Université de Savoie/CNRS, 73376 Le Bourget du Lac, France

^c IRD, IWMI (International Water Management Institute), MSEC program c/o Soils and Fertilizers Institute (SFI) Dong Ngac, Tu Liem District-Hanoi, Hanoi, Viet Nam

^d IRD, UMR BIOEMCO, University Pierre & Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252, Paris Cedex, France

^e SFI (Soils and Fertilizers Institute, VAAS, MARD), Dong Ngac, Tu Liem District-Hanoi, Hanoi, Viet Nam

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 September 2010

Received in revised form 31 May 2011

Accepted 3 June 2011

Keywords:

Altitudinal gradient

Soil Organic Matter

Mountain soil

Soil genesis

Podzol

ABSTRACT

High mountain ecosystems are generally considered to be particularly sensitive to global climate change. Studies of pedogenesis associated with altitudinal variation, vegetation type and soil carbon content on the same type of parent rock are very limited in inter-tropical mountain areas. Therefore the altitudinal variation of soil pedogenesis through 9 selected profiles from the altitude of 1340 m to 3143 m asl, the summit of the Fan Si Pan Mountain, in the north of Vietnam was examined. Fan Si Pan Mountain is composed of a homogenous alkaline granite rock and is the highest point of the Inter-tropical Continental Asia. The Soil Organic Matter properties (C, N, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ contents) of the different grain-size fractions of the topsoil of 4 selected profiles corresponding to different ecosystems were also examined.

Three zones of different soil forming processes were present: Acrisols and Alisols at lower altitudes in sub montane forest, Podzols formed in montane and upper montane forest while Umbrisols formed at high altitude where the forest vegetation had given way to a shrubby vegetation or a steppe composed of dwarfed bamboo. With altitude, soils become sandier, have higher concentration of SiO_2 and are lower in Al_2O_3 . The selective Fe and Al oxalate (Fe_o and Al_o) and pyrophosphate (Fe_p and Al_p) extracts show a clear discrepancy between Acrisols or Umbrisols with no clear variation with soil depth and Podzols with high enrichment in their Bs horizon.

The SOM status is highly dependent of the organic matter input by the vegetation. In Acrisols, the SOC is linked to the fine fraction within the soil profile with rapid turnover and low C/N values. Podzols are formed by the accumulation on soil surface of OM enriched in the coarse fraction with depleted $\delta^{15}\text{N}$ and high C/N values. The organic matter input is exogenic and probably seasonal from leaves forming the surface litter while in Acrisols or Umbrisols the SOC is mainly linked to the fine fraction, and with constant $\delta^{15}\text{N}$ values at depth. In Umbrisols, the SOC origin seems to be linked with endogenic inputs deep in the soil profile mostly produced by the decay of bamboo roots.

In this tropical mountainous soil catena, the soil carbon mineralization depends not only on temperature and organo-metallic complexes that stabilize the non labile carbon pool but also is controlled by the pedogenetic process, which is linked with the vegetal ecosystem change with altitude.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

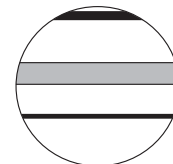
For many years the soils of mountains were neglected in pedological studies, in particular because they often were of low agronomic interest. More recently mountain soils are subject to interest because mountain

ecosystems are generally considered to be particularly sensitive to climate change and therefore appear to be useful as “ecological indicators” and consequently extensive work has been done to study climate changes in alpine ecosystems (Körner, 1999; Messerli and Ives, 1997).


Despite the fact that these mountains are extended on important areas in the inter-tropical zone estimated at 650 000 km² (Poulénard and Podwojewski, 2004), information about inter-tropical mountain soils is scarce and incomplete especially when covering different ecosystems. Very few recent studies have been carried out on soils of this environment

* Corresponding author at: IRD, UMR BIOEMCO (Institut de Recherche pour le Développement) c/o School of Bioresources Engineering and Environmental Hydrology, University of KwaZulu-Natal, Box X01, Scottsville, 3209, South Africa.

E-mail address: pascal.podwojewski@ird.fr (P. Podwojewski).



Changes in erosion patterns during the Holocene in a currently treeless subalpine catchment inferred from lake sediment geochemistry (Lake Anterne, 2063 m a.s.l., NW French Alps): The role of climate and human activities

The Holocene
21(4) 651–665
© The Author(s) 2011
Reprints and permission:
sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav
DOI: 10.1177/0959683610391320
hol.sagepub.com
 SAGE

Charline Giguët-Covex,¹ Fabien Arnaud,¹ Jérôme Poulenard,²
Jean-Robert Disnar,³ Claire Delhon,⁴ Pierre Francus,^{5,6}
Fernand David,⁷ Dirk Enters,⁸ Pierre-Jérôme Rey¹ and
Jean-Jacques Delannoy¹

Abstract

A high-resolution sedimentological and geochemical study was performed on a 20 m long core from the alpine Lake Anterne (2063 m a.s.l., NW French Alps) spanning the last 10 ka. Sedimentation is mainly of minerogenic origin. The organic matter quantity (TOC%) as well as its quality (hydrogen (HI) and oxygen (OI) indices) both indicate the progressive onset and subsequent stabilization of vegetation cover in the catchment from 9950 to 5550 cal. BP. During this phase, the pedogenic process of carbonate dissolution is marked by a decrease in the calcium content in the sediment record. Between 7850 and 5550 cal. BP, very low manganese concentrations suggest anoxic conditions in the bottom-water of Lake Anterne. These are caused by a relatively high organic matter (terrestrial and lacustrine) content, a low flood frequency and longer summer stratification triggered by warmer conditions. From 5550 cal. BP, a decrease in TOC, stabilization of HI and higher sedimentation rates together reflect increased erosion rates of leptosols and developed soils, probably due to a colder and wetter climate. Then, three periods of important soil destabilization are marked by an increased frequency and thickness of flood deposits during the Bronze Age and by increases in topsoil erosion relative to leptosols (HI increases) during the late Iron Age/Roman period and the Medieval periods. These periods are also characterized by higher sedimentation rates. According to palynological data, human impact (deforestation and/or pasturing activity) probably triggered these periods of increased soil erosion.

Keywords

climate change, erosion, human impact, organic and mineral geochemistry, soils

Introduction

Alpine catchment areas are characterised by steep and bare slopes making them particularly sensitive to erosion processes during heavy rainfall. As a consequence, both climate and soil cover evolution influence erosion rates and patterns. Therefore, lake sediments in such environments represent interesting archives to reconstruct past environmental changes through detrital records.

Despite its impact on erosion processes, the soil cover evolution is rarely taken into consideration in paleoenvironmental reconstitution of mountain areas (Engstrom and Hansen, 1985; Mourier et al., 2008, 2010; Slaymaker et al., 2003). Holocene soil history results from (1) a progressive development with time controlled by vegetation recolonization after the glacial retreat and (2) changes in pedogenesis linked with climatic, vegetal and land-use developments (Egli et al., 2006, 2008; Mourier et al., 2008). Vegetation changes may be directly linked to climatic changes (Blarquez et al., 2010; David, 1997; Muller et al., 2006; Tinner et al., 1996) but also to human land use. Human activities are thus a factor in the disturbance of the climate–vegetation–soil

equilibrium. Hence, it is well-known that current European alpine landscapes, characterised by extensive grasslands, have been created in response to grazing pressure (Blarquez et al., 2010; Hausmann et al., 2002; Heiri et al., 2003; Schmidt et al., 2002;

¹EDYTEM, Université de Savoie, France

²CARTEL, INRA – Université de Savoie, France

³ISTO UMR 6113 CNRS, France

⁴CEPAM UMR 6130 CNRS, France

⁵INRS-Centre Eau, Terre et Environnement, Canada

⁶GEOTOP, Geochemistry and Geodynamics Research Center, Canada

⁷CEREGE BP 80 Europôle Méditerranéen de l'Arbois, France

⁸Lower Saxony Institute for Historical Coastal Research, Germany

Received 18 May 2010; revised manuscript accepted 24 September 2010

Corresponding author:

Charline Giguët-Covex, EDYTEM, Université de Savoie, CNRS Pôle Montagne, 73376 Le Bourget du Lac, France
Email: charline.giguët-covex@univ-savoie.fr

Soil evolution and subalpine ecosystem changes in the French Alps inferred from geochemical analysis of lacustrine sediments

Brice Mourier · Jerome Poulenard ·
Christopher Carcaillet · David Williamson

Received: 2 April 2008 / Accepted: 1 April 2010
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

Abstract This study aimed to reconstruct the history of soil development, ecosystem changes and associated erosional processes in a small mountain lacustrine basin at the decennial to millennial scale. Geochemical proxies of soil evolution were analysed in the Holocene lacustrine sediments and peats from Thyl Lake, Maurienne Valley, French Alps. Podzolization and chemical weathering processes were assessed using secondary Al- and Fe-bearing phases together with major and Rare Earth Elements (REE).

The resulting proxy records, spanning *ca.* 4,400 years between 8.6 and 4.2 cal ka BP, indicate that progressive pedogenesis occurred after deglaciation in a relatively stable subalpine ecosystem. As shown by the associated increase in Al- and Fe-bearing phases and some REE fractions, the establishment of a mixed cembra pine ecosystem from *ca.* 7.2–6.5 ka BP was associated with enhanced podzolisation processes in the catchment. The progressive soil development was followed by a rapid transformation of the local environment and plant cover (the open waters of the lake were replaced by a confined peat environment) together with changes in forest fire regimes from *ca.* 6.8 ka BP. Depleted REE patterns, associated with low contents of secondary Al and Fe, suggest a decrease in chemical weathering and podzolization in the catchment at that time, possibly associated with local intensification of weathering and drainage processes in a relatively acidic peat environment. The higher variability of cembra pine and the increased abundance of sedge and other herbaceous plant remains in the lake sediment indicate semi-open vegetation environments from 5.7 cal ka BP onwards. Whereas fire events and plant cover appear to be significantly related, the soil processes seem primarily linked to vegetation composition, and secondarily to changes in fire regime.

B. Mourier (✉) · J. Poulenard
Laboratoire CARRTEL (UMR 42 INRA), Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France
e-mail: brice.mourier@univ-savoie.fr

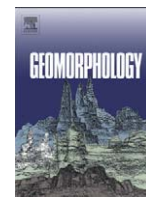
B. Mourier · C. Carcaillet
Centre for Bio-Archaeology and Ecology (UMR 5059 CNRS), Université de Montpellier 2, Institut de Botanique, 34090 Montpellier, France

C. Carcaillet
Paleoenvironments and Chronoecology (PALECO), Ecole Pratique des Hautes Etudes (EPHE), Institut de Botanique, 34090 Montpellier, France

D. Williamson
CEREGE (UMR 6635 CNRS), Université Aix-Marseille 3, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en Provence cedex 04, France

D. Williamson
IRD, UMR LOCEAN, ICRAF, United Nation avenue, P.O. BOX 33 677, Nairobi, Kenya

Keywords Pedogenesis · Lake sediment · Pedosignature · REE · Selective extractions · Middle Holocene



Sediment dynamics during the rainy season in tropical highland catchments of central Mexico using fallout radionuclides

Olivier Evrard^{a,*}, Julien Némery^b, Nicolas Gratiot^b, Clément Duvert^b, Sophie Ayrault^a, Irène Lefèvre^a, Jérôme Poulenard^c, Christian Prat^b, Philippe Bonté^a, Michel Esteves^b

^a Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), Unité Mixte de Recherche 8212 (CEA, CNRS, UVSQ), 91198-Gif-sur-Yvette Cedex, France

^b Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE), (IRD, G-INP, Université de Grenoble 1, CNRS), BP 53, 38041-Grenoble Cedex 9, France

^c Université de Savoie, Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Écosystèmes Limniques (CARRTEL), Savoie Technolac, 73376-Le Bourget du Lac, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 April 2010

Received in revised form 5 August 2010

Accepted 6 August 2010

Available online 17 August 2010

Keywords:

Tropical environments

Erosion

Suspended sediment

Residence time

Fallout radionuclides

ABSTRACT

Tropical regions are affected by intense soil erosion associated with deforestation, overgrazing, and cropping intensification. This land degradation leads to important on-site (e.g., decrease in soil fertility) and off-site (e.g., reservoir siltation and water pollution) impacts. This study determined the mean soil particle and sediment residence times in soils and rivers of three subcatchments (3–12 km²) with contrasted land uses (i.e., cropland, forests, and rangelands) draining to a reservoir located in highlands of the transvolcanic Mexican belt. Calculations were based on rainfall amount and river discharges as well as on fallout radionuclide measurements (Be-7, Cs-137, and Pb-210) conducted on rainfall precipitated samples, soil sampled in the catchments, and suspended sediment collected by automatic samplers in the river during most storms recorded throughout the 2009 rainy season. Calculations using a radionuclide two-box balance model showed that the mean residence time of particles in soils ranged between 5000 ± 1500 and $23,300 \pm 7000$ years. In contrast, sediment residence time in rivers was much shorter, fluctuating between 50 ± 30 and 200 ± 70 days. The shortest mean residence times were measured in a hilly catchment dominated by cropland and rangelands, whereas they were the longest in an undulating catchment dominated by forests and cropland. Calculation of the Be-7/excess-Pb-210 in both rainfall and sediment allowed gaining insight on sediment dynamics throughout the rainy season. The first heavy storms of the year exported the bulk of the sediment stock accumulated in the river channel during the previous year. Then, during the rainy season, the two steeper catchments dominated by cropland and rangelands reacted strongly to rainfall. Sediment was indeed eroded and exported from both catchments during single heavy storms on several occasions in 2009. In contrast, the agro-forested catchment with gentler slopes exported sediment at a constant and low rate throughout the rainy season. Overall, land cover and flood type clearly proved to exert more control on sediment export than slope steepness and rainfall erosivity. Our results show the priority of stabilising old gully systems to prevent their extension by regressive erosion to cropland and to concentrate the implementation of on-site erosion control measures in cropland and rangeland of the most reactive catchments.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

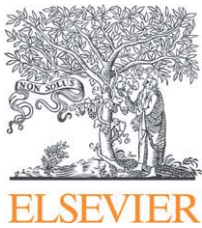
Land degradation is particularly severe in tropical regions, such as in Mexico (Descroix et al., 2008), in southern China (Barton et al., 2004) or in eastern Africa (Nyssen et al., 2004). In these regions, overgrazing, deforestation, and intensification of food crop cultivation have led to severe erosion and to a decline in soil fertility (Roldán et al., 2003). Furthermore, once it reaches the river, sediment leads to numerous problems in downstream areas (Owens et al., 2005). It causes, for instance, an increase in water turbidity and a rapid filling of

reservoirs. Sediment is also associated with numerous substances and contaminants (e.g., metals, nutrients, organic compounds, and antibiotics; e.g., Tamtam et al., 2008; Le Cloarec et al., in press). These chemicals can then be bioaccumulated by organisms such as fishes ingesting particles and they can lead to public health problems after their consumption (e.g., Sánchez-Chardi et al., 2009; Urban et al., 2009). In mountainous environments, the problems associated with sedimentation are exacerbated by the important quantities of sediment produced during storms (e.g., Meybeck et al., 2003; Mano et al., 2009).

Sediment supply to the river needs to be controlled to prevent these problems. However, the main erosion sources first need to be determined and the transit times of sediment within rivers need to be evaluated to implement appropriate and effective erosion control

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 82 35 20.

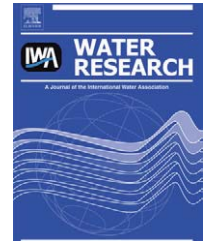
E-mail address: olivier.evrard@lsce.ipsl.fr (O. Evrard).



Available at www.sciencedirect.com



journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres



Mapping of critical source areas for diffuse fecal bacterial pollution in extensively grazed watersheds

Dominique Trevisan^{a,*}, Jean Marcel Dorioz^a, Jérôme Poulenard^b, Philippe Quetin^a, Claire Prigent Combaret^c, Philippe Merot^d

^a INRA, UMR 42 CARRTEL, 75 avenue de Corzent, F74203 Thonon les bains, France

^b Université de Savoie, UMR42 CARRTEL, Campus scientifique, F73376 Le Bourget du Lac, France

^c CNRS, UMR5557 Ecologie Microbienne, 16 rue Dubois, F69622 Villeurbanne, France

^d INRA, UMR1069, Soil Agro and hydroSystem, F-35000 Rennes, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2010

Received in revised form

6 April 2010

Accepted 28 April 2010

Available online 6 May 2010

Keywords:

Fecal bacteria

Escherichia coli

Runoff

Pasture

Critical source area

Cowpats

Bacterial transfer

Variable source area

Hydrodynamics

Distributed model

Watershed

ABSTRACT

Microbial contamination of surface waters frequently occurs on permanent natural grasslands subject to extensive grazing. Management of these problems requires developing methods to identify critical source areas that are responsible of significant losses of fecal microorganisms. In this study, GIS analysis of watersheds was used to calculate the flow of fecal bacteria (*Escherichia coli*) to the outflow of a watershed by summing bacterial flows in runoff from pixels containing cowpats. Calculations were performed in two steps: (i) identification of pixels with bacteria and runoff by modeling the distribution of cowpats and variable sources of surface runoff, and (ii) parameterization by inverse analysis of deterministic and stochastic functions for bacterial emission from cowpats and for retention during their transmission to the watershed outflow.

During bacterial transport in water flow, bacterial retention on the soil surface has a large influence. Despite this effect, bacterial concentration in runoff remains high. In general, cowpat age, runoff volumes and the location and proportions of bacteria-emitting and non-emitting surfaces determine critical source areas and bacterial flows at the watershed outflow. These data are discussed in terms of feasibility of solutions for management of watercourses and grazing practices.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fecal microbiological contamination of water-bodies poses problems in terms of human and animal health and creates limitations on their use for drinking water, bathing and food production. Shah et al. (2007) noted that when livestock and

meadows dominate a region, the intensity and frequency of contamination can be similar to those in urban watersheds. These problems also have been observed at heads of watersheds with extensively grazed meadows (Hunter and McDonald, 1991; Hunter et al., 1992; Schaffter and Parriaux, 2002). In European mountain regions, microbiological water

* Corresponding author. Fax: +33 4 50 26 07 60.

E-mail address: trevisan@thonon.inra.fr (D. Trevisan).

0043-1354/\$ – see front matter © 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2010.04.039



available at www.sciencedirect.com



www.elsevier.com/locate/scitotenv



Infrared spectroscopy tracing of sediment sources in a small rural watershed (French Alps)

J. Poulenard^{a,*}, Y. Perrette^b, B. Fanget^b, P. Quetin^c, D. Trevisan^c, J.M. Dorioz^c

^aUniversité de Savoie, Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Écosystèmes Limniques, — Savoie Technolac, 73376, Le Bourget du Lac France

^bCNRS, Environnements et Dynamiques des Territoires de Montagne, Savoie Technolac, 73376, Le Bourget du Lac France

^cINRA, Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Écosystèmes Limniques, — 74200 Thonon les Bains, France

ARTICLE DATA

Article history:

Received 25 July 2008

Received in revised form

10 December 2008

Accepted 11 December 2008

Available online 26 January 2009

Keywords:

Sediment sources

Erosion

Infrared

Spectroscopy

Partial least squares

ABSTRACT

The present article describes a first attempt to use infrared spectroscopy to trace the origin of suspended river sediments. Fifty samples of the main potential sediment sources within a small catchment area (990 ha) in the French Alps were collected and compared with samples of suspended sediment from the river, collected on various dates during 2006 and 2007 using sediment traps. Two major categories of sediment source were identified: topsoils and river channel sediments. For the qualitative part of the study, each of these two main categories was divided into two sub-categories, that is to say, cultivated and pastureland topsoils, and riverbed and riverbank sediments. Discriminant analysis on the source samples showed that Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy can be used to differentiate between the four potential source materials. To determine whether or not immersion in the river altered the infrared spectra of these source materials, we measured the infrared spectra of samples that had been immersed in the river, in litter bags, for periods of up to 24 days. Immersion did not cause any major changes in the infrared spectra. The contribution of each type of source material to the suspended sediment in the river was quantified using partial least squares (PLS) analyses of DRIFT spectra to compare actual river sediment samples with an experimental model. This model was produced from the DRIFT spectra of a range of calibration samples produced by mixing source material samples in different ratios. The predictions of the model were valid and fell within the confidence interval calculated for the calibration set. Comparisons between suspended sediment samples and the model indicate that the predominant source of the sediment is riverbank erosion, which, in this case, is probably due to trampling by cattle.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sediments transferred from terrestrial to aquatic ecosystems are a crucial element in determining watershed dynamics, as they affect the physical characteristics of riverbeds and they have a major influence on trophic food webs and river chemistry. Consequently, sediment transfer studies are of great interest in many environmental fields, for example, the monitoring and

treatment of drinking water supplies (Zimmerman et al., 2003). In addition, sediments are a major agent of transport for nutrients such as phosphorus (Sharpley, 1995), and they participate in the storage and transport of organic and metallic contaminants (Haag et al., 2001; Warren et al., 2003).

A major limitation of most sediment transfer studies, whether they are quantitative or qualitative, is the lack of information about the origin of the exported sediments (Collins

* Corresponding author.

E-mail address: jerome.poulenard@univ-savoie.fr (J. Poulenard).

Sedimentological and geochemical records of past trophic state and hypolimnetic anoxia in large, hard-water Lake Bourget, French Alps

Charline Giguet-Covex · Fabien Arnaud ·
Jérôme Poulénard · Dirk Enters · Jean-Louis Reyss ·
Laurent Millet · Jérôme Lazzaroto · Olivier Vidal

Received: 31 March 2008 / Accepted: 26 February 2009
© Springer Science+Business Media B.V. 2009

Abstract Sedimentological, geochemical and particle-size analyses were used to reconstruct the evolution of both trophic state and hypolimnetic anoxia in Lake Bourget (French Alps) during the last century. Radionuclide dating (^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{241}Am) confirmed the annual rhythm of laminations in the upper sediment profile. In Lake Bourget, biochemical varves are triplets composed of a diatom

layer (spring lamina), a bio-precipitated calcite-rich layer (spring/summer lamina), and a layer rich in organic matter and detrital particles (winter lamina). The onset of eutrophication and the first appearance of an anoxic facies occurred simultaneously and were dated by laminae counting to AD 1943 ± 1 year. Persistent anoxic conditions began in AD 1960. Eutrophication is characterised by drastic increases in the flux of biogenic silica (mostly diatoms), lacustrine organic matter, and larger calcite crystals ($15\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$). The increase of organic matter also represents a marker of the onset of anoxic conditions in the hypolimnion. Our results show that eutrophication was the main factor controlling anoxia in the hypolimnion. This eutrophication was caused mostly by the inflow of untreated sewage effluents, and to a lesser extent, by input of fertilizer-derived phosphorus during floods of the Rhone River and run-off from the lake catchment. The Rhone River, however, can also be a source of re-oxygenation via underflows that originate during flood events. Oxygenation of the hypolimnion is also controlled by low winter temperatures, which enable turnover of the lake. Thus, global warming, associated with a forecasted reduction in precipitation, might reduce the efficiency of hypolimnetic re-oxygenation in Lake Bourget.

C. Giguet-Covex (✉) · F. Arnaud · D. Enters
EDYTEM, Université de Savoie, CNRS Pôle Montagne,
73376 Le Bourget du Lac, France
e-mail: charline.giguet-covex@univ-savoie.fr

J. Poulénard · J. Lazzaroto
CARRETEL, Université de Savoie, INRA,
Campus universitaire, 73376 Le Bourget du Lac,
France

J.-L. Reyss
LSCE CEA-CNRS, avenue de la terrasse,
91198 Gif-sur-Yvette cedex, France

L. Millet
Chrono-environnement, Université de Franche-Comté,
CNRS, 16 route de Gray, 25030 Besançon Cedex,
France

O. Vidal
LGCA, U. J. Fourier Grenoble 1, CNRS,
1381 rue de la piscine, 38400 Saint-Martin d'Hères,
France

Keywords Lake sediments · Eutrophication ·
Anoxia · Varves · Particle size · Phosphorus ·
Major elements



Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry

Brice Mourier^{a,b,*}, Jérôme Poulenard^a, Catherine Chauvel^c, Pierre Faivre^a, Christopher Carcaillet^{b,d}

^a Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques et les Ecosystèmes Limniques (UMR 42 INRA), Université de Savoie, Domaine Universitaire, 73376 Le Bourget du Lac, France

^b Centre for Bio-Archaeology and Ecology (UMR 5059 CNRS), Université Montpellier 2, Institut de Botanique, 163 rue Broussonet, F-34090 Montpellier, France

^c Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (UMR 5025 CNRS), Observatoire de Grenoble, Université Joseph Fourier, 1381 rue de la Piscine, 38041 Grenoble Cedex 09, France

^d Paleoenvironments and chronoecology (PALECO EPHE), Institut de Botanique, 163 rue Broussonet, F-34090 Montpellier, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 September 2007

Received in revised form 7 March 2008

Accepted 11 March 2008

Available online 25 April 2008

Keywords:

Pedogenesis

Weathering

Selective extractions

Tracer

Pedosignature

ABSTRACT

Only a few paleoecological studies have attempted to use the geochemistry of lacustrine sediments to reconstruct the history of soil genesis. The geochemical signatures of modern soils must firstly be determined before using them to investigate lake sediments. Our study explores the geochemical variability between eight subalpine soil profiles from the internal zone of the Alps to find relevant sediment tracers for present-day soils. Based on the concentrations of secondary Al- and Fe-bearing phases, as well as major element and Rare Earth Element (REE) geochemistry, different subalpine soil types can be clearly differentiated in the study area. Although formed in similar geomorphological settings, the soil typologies are diverse: Podzol group soils are developed under old-growing coniferous forest, whereas Cambisols occur under present-day old-meadows. By applying PCA including pedological and geochemical parameters, we can clearly discriminate between Podzol and Cambisol samples, revealing differences that reflect the intensity of chemical weathering. In contrast, deep and surface samples can be distinguished using the degree of physical weathering. The proportions of organic-bound Al and Fe are significantly higher in Podzols, thus providing a sediment tracer to reconstruct the intensity and degree of podzolisation. The increase of Light REE fractionation from the C-horizons to the topsoil horizons is explained in terms of soil processes. The high-field-strength element Nb is used to estimate enrichment or depletion relative to the unweathered parent material. The resulting normalized REE patterns indicate that Podzol profiles are more depleted than Cambisols. Moreover, normalized REE patterns of A- and B_w-horizons are similar in the Cambisol profiles, whereas the E- and B_s-horizons of Podzols exhibit large variations. Normalized REE patterns may thus provide a precise tracer of the degree of weathering of materials. Hence, we suggest that REE behaviour and soil weathering are clearly related. This study also highlights the effects of millennial-scale agricultural practices on soils, e.g. the eventual depodzolization related to deforestation.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Very little is known about soil development rates and the time-scale required for the succession of soil types and pedological processes. In their pedogenic theory, Johnson and Watson-Stegner (1987) proposed that soils result from two distinct historical pathways, i.e. progressive or regressive, which may predominate in alternation. Progressive pathways dominate under undisturbed conditions, leading to soils that are thick and anisotropic, i.e. developing clearly distinct horizons. However, soil genesis may be interrupted by natural or man-made disturbances that can modify the development pathways and promote haploidization (less distinct

horizons) as well as surface removal by erosion (Johnson and Watson-Stegner, 1987; Scalenghe et al., 2002).

Pedoanthracological studies based on plant identification of soil charcoal in the internal zones of the Alps show that subalpine grasslands result from deforestation over time-scales of centuries to millennia (Carcaillet et al., 1998; Talon et al., 1998; Carnelli et al., 2004), including fires that have become more frequent since at least ca. 6000 years BP (Carcaillet, 1998; David and Barbero, 2001). Studies indicate that subalpine grasslands have succeeded the former cembra pine forests (Carcaillet and Brun, 2000), resulting in a reduced elevation of the upper treeline (Carcaillet and Muller, 2005). At the present day, subalpine grassland soils developed on Carboniferous formations with similar elevation and aspect are dominated by Cambisols (WRB, 2006), whereas soils under relatively undisturbed old-growing subalpine coniferous forests are characterized by Podzols. While paleoecological evidence suggests that Cambisols under grasslands are linked to former subalpine forest, we still need to

* Corresponding author. Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques et les Ecosystèmes Limniques (UMR 42 INRA), Université de Savoie, Domaine Universitaire, 73376 Le Bourget du Lac, France.

E-mail address: brice.mourier@univ-savoie.fr (B. Mourier).

Analytical Electron-Microscopy Fractionation of Fine and Colloidal Particulate-Phosphorus in Riverbed and Suspended Sediments

Jérôme Poulenard · Jean-Marcel Dorioz · Françoise Elsass

Received: 20 July 2007 / Accepted: 11 April 2008 / Published online: 6 May 2008
© Springer Science+Business Media B.V. 2008

Abstract The impact particulate-phosphorus (particulate-P) has on eutrophication of aquatic systems that greatly depends on its composition. As a result, analysis methods for evaluating particulate-P speciation must be capable of identifying and/or quantifying the wide range of forms particulate-P can take. In the present study, we compare the particulate P speciation of the fine and colloidal fractions of riverbed sediment and suspended matter from two rivers in the Lake Geneva basin (French Alps) as determined with chemical extractions to results of a combined Transmission Electron Microscopy and Energy Dispersive Detection (TEM–EDS) analysis of the same samples. TEM–EDS provides semi-quantitative information about the distribution of P throughout the solid fraction of a sample and on the diversity of carrier phases, which are identified by their morphology and stoichiometry. EDS-detectable quantities of phosphorus were found in 15–35% of the particles in the samples analyzed. As expected, particulate-P existed in a wide variety of forms, mostly associated with Al, Fe, Ca and Si. Some types of particles, often well-crystallized phosphate minerals, had high P contents (10–30%), but the dominant carrier phases of P were diffuse matrices of particles with low P contents (<5%). These matrices had a wide range of chemical compositions and included clay minerals, crystallized and amorphous phases of Fe, as well as intermediary components. Classical chemical extractions showed major differences in P content and speciation between the upstream and downstream sediment samples. The downstream samples showed higher frequencies of

J. Poulenard (✉)
Université de Savoie, UMR CARTELE, 73376 le Bourget du Lac, France
e-mail: Jerome.Poulenard@univ-savoie.fr

J.-M. Dorioz
INRA, UMR CARTELE, 74200 Thonon les Bains, France

F. Elsass
INRA, UMR PESSAC, 78026 Versailles, France

Present Address:
F. Elsass
Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517 ULP-CNRS, 1 rue Blessig,
67084 Strasbourg Cedex, France



Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: Occurrence and use for analyzing past environments

Yves Perrette^{a,*}, Jérôme Poulénard^b, Abdel-Ilah Saber^c, Bernard Fanget^a, Sylvie Guittonneau^c, Bassam Ghaleb^d, Sandrine Garaudee^c

^a Environnements et DYnamiques des Territoires de Montagne, Université de Savoie — CNRS, Savoie Technolac, 73376, Le Bourget du Lac France

^b Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Écosystèmes Limniques, Université de Savoie — INRA, Savoie Technolac, 73376, Le Bourget du Lac France

^c Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), University of Savoie, 73376, Le Bourget du Lac, France

^d GEOTOP-UQAM-McGILL, University of Québec at Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre, Ville Montréal, Canada Qc H3C 3P8

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 July 2007

Received in revised form 12 February 2008

Accepted 17 February 2008

Editor: D. Rickard

Keywords:

Stalagmite

Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

Soils

HPLC-fluo

Organic matter

Charcoal

ABSTRACT

This article presents a preliminary investigation into the value of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as markers for interpreting past environments in karst areas. We analyzed a core sample representing the last 400 years' growth from a massive stalagmite in the Chevaline Cave (Vercors, France), together with the soil overlying the karst directly above the stalagmite. During the last millennium, this area has been profoundly affected by human activities, such as slash and burn agriculture, charcoal burning and forestry. These activities may have induced changes in PAH production (in the soil) and thus in the PAH record (in the stalagmite). PAHs were extracted using both the Soxhlet method and the ultrasonic method in order to compare extraction yields. The ultrasonic method, in conjunction with classic HPLC/fluor analysis, was adopted for the analyses as it gave the greater yields. PAH distributions were obtained for the stalagmite and for the overlying soils. The sum of the PAH measured in the stalagmite ranges from 18 to 30 ng/g. Furthermore, the more soluble and labile PAHs (lighter than anthracene) dominated the PAH distribution in the stalagmite (about 90% of low molecular weight PAH). However, we did not find any obvious source fingerprints in the soil or the stalagmite, and we observed an unexpected discrepancy between the PAH distributions in the stalagmite and its stratigraphy, which is controlled by mineral and organic inclusions. Although PAH analyses can provide valuable data about the transfer of organic compounds in the karst, it is difficult to extract meaningful paleoenvironmental information from PAHs in stalagmites over the time scale of this study.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic matter trapped in stalagmites is frequently used as a source of information about paleoenvironments and paleoclimates (Baker et al., 1996; Ramseyer et al., 1997; Van Beynen et al., 1997; Baker et al., 1998; Baker and Genty, 1999; McGarry and Baker, 2000). Stalagmites contain organic matter derived from the soils and vegetation that overly karst systems (Genty and Massault, 1997; Van Beynen et al., 1997; Perrette et al., 2000; Genty et al., 2001; Perrette et al., 2005) hence analyses of the nature and origin of this organic matter can be used to determine changes in soils and vegetation. Early studies focused on the humic content of stalagmites (Baker et al., 1993; Shopov et al., 1994; Shopov, 1997; McGarry and Baker, 2000); however, little work has been done to investigate the origin or transport of other organic compounds (Baker et al., 1997; Van Beynen et al., 2002) – essential parameters for paleoenvironmental interpreta-

tions and comparisons of speleothem records. To help interpretations of humic substance records in speleothems, molecules such as lipids have been targeted as biomarkers for tracing the sources of organic matter (Lauritzen et al., 1990; Xie et al., 2003; Blyth et al., 2006; Blyth et al., 2007).

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic molecules made up of two or more fused aromatic rings. They are formed by the incomplete combustion of organic materials in both natural (forest fires) and anthropogenic (burning of fossil fuels, asphalt and industrial waste) processes, with the latter now being the major contributor (Wakeham et al., 1980a,b; and references therein). Baek et al. (1991) have shown that motor vehicle exhausts are probably the main source of PAHs today. As some PAHs have carcinogenic and mutagenic properties, they have been extensively studied, and a number of PAHs are included in EU and US lists of priority pollutants (Baek et al., 1991). Once produced, PAHs may be widely dispersed through the environment in the air (aerosols and gases) and in water, and they may accumulate in soils (Wilcke, 2000 and references therein).

The origin, occurrence and fate of the PAHs found in soils have been widely studied (see Wilcke, 2000 and references therein). For example,

* Corresponding author.

E-mail address: yves.perrette@univ-savoie.fr (Y. Perrette).

Persistence of Culturable *Escherichia coli* Fecal Contaminants in Dairy Alpine Grassland Soils

Stéphanie Texier INRA - Université de Savoie and CNRS - Université de Lyon

Claire Prigent-Combaret CNRS - Université de Lyon

Marie Hélène Gourdon INRA - Université de Savoie

Marie Andrée Poirier CNRS - Université de Lyon

Pierre Faivre, Jean Marcel Dorioz, and Jérôme Poulenard INRA - Université de Savoie

Lucile Jocteur-Monrozier and Yvan Moënné-Loccoz CNRS - Université de Lyon

Dominique Trevisan* INRA - Université de Savoie

Our knowledge of *Escherichia coli* (*E. coli*) ecology in the field is very limited in the case of dairy alpine grassland soils. Here, our objective was to monitor field survival of *E. coli* in cow pats and underlying soils in four different alpine pasture units, and to determine whether the soil could constitute an environmental reservoir. *E. coli* was enumerated by MPN using a selective medium. *E. coli* survived well in cow pats (10^7 to 10^8 cells g^{-1} dry pat), but cow pats disappeared within about 2 mo. In each pasture unit, constant levels of *E. coli* (10^3 to 10^4 cells g^{-1} dry soil) were recovered from all topsoil (0–5 cm) samples regardless of the sampling date, that is, under the snow cover, immediately after snow melting, or during the pasture season (during and after the decomposition of pats). In deeper soil layers below the root zone (5–25 cm), *E. coli* persistence varied according to soil type, with higher numbers recovered in poorly-drained soils (10^3 to 10^4 cells g^{-1} dry soil) than in well-drained soils ($< 10^2$ cells g^{-1} dry soil). A preliminary analysis of 38 partial *uidA* sequences of *E. coli* from pat and soils highlighted a cluster containing sequences only found in this work. Overall, this study raises the possibility that fecal *E. coli* could have formed a naturalized (sub)population, which is now part of the indigenous soil community of alpine pasture grasslands, the soil thus representing an environmental reservoir of *E. coli*.

FECAL microbial contamination of water is considered a worldwide problem for public and animal health, and the presence of fecal bacteria has been monitored in various water bodies (Fisher et al., 2000; Cassell et al., 2001; Entry and Farmer, 2001; Celico et al., 2004; George et al., 2004; Muirhead et al., 2006a). Often, fecal bacteria involved in water contamination originate from farmlands (Jamieson et al., 2002), where they have been deposited as feces (i.e., in pastures) or spread manure, both of which contain high amounts of fecal bacteria and potential human pathogens (Avery et al., 2004; Ogden et al., 2002; Gagliardi and Karns, 2000; Faust, 1982). Survival of fecal bacteria in soil will be an important factor determining the extent of subsequent stream contamination.

Soil survival of fecal contaminants such as *Escherichia coli* (*E. coli*) has been mainly assessed in the case of manure or sludge application, in which fecal matter and associated bacteria are spread onto large field surfaces. Despite the fact that survival of fecal bacteria is favored in soils with higher organic matter content (Oliver et al., 2005a; Crane et al., 1983), it appears that survival of *E. coli* added with manure or sludge contaminants is generally limited in planted soil (Williams et al., 2007; Tyrrel and Quinton, 2003; Trevisan et al., 2002; Chandler et al., 1981). The presence of plants has a major impact on the ecology of bacteria in soil (Troxler et al., 1997). On one hand, the rhizosphere is a microbial habitat receiving significant amounts of organic substrates as root exudates, leading to proliferation of a wide range of root-colonizing bacteria, for example fluorescent pseudomonads (Troxler et al., 1997). On the other hand, many root-colonizing bacteria produce antibiotics, which can affect (via competition and/or antagonism) the survival

Copyright © 2008 by the American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America. All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

Published in J. Environ. Qual. 37:2299–2310 (2008).

doi:10.2134/jeq2008.0028

Received 17 Jan. 2008.

*Corresponding author (trevisan@thonon.inra.fr).

© ASA, CSSA, SSSA

677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711 USA

S. Texier, M.H. Gourdon, P. Faivre, J.M. Dorioz, J. Poulenard, and D. Trevisan, UMR42 CARRTEL, INRA F74203, Thonon-les-Bains, France; Université de Savoie, F73376 Le Bourget du Lac, France. S. Texier, C. Prigent-Combaret, M.A. Poirier, L. Jocteur-Monrozier, and Y. Moënné-Loccoz, Université de Lyon, F69003, Lyon France; CNRS, UMR5557, Ecologie Microbienne, F69622, Villeurbanne, France.

Abbreviations: ANOVA, analysis of variance; bp, base pair; DNA, deoxyribonucleic acid; K, saturated permeability constant; MANOVA, multiple analysis of variance; MPN, most probable number; MU/Ec, 4-methylumbelliferyl- β -D-glucuronide/*Escherichia coli*; PCR, polymerase chain reaction; UV, ultraviolet; 16S rRNA, small subunit ribosomal ribonucleic acid.

Gully and sheet erosion on subtropical mountain slopes: Their respective roles and the scale effect

L. Descroix ^{a,*}, J.L. González Barrios ^b, D. Viramontes ^c, J. Poulenard ^d,
E. Anaya ^e, M. Esteves ^f, J. Estrada ^b

^a *LTHE, Grenoble, IRD, BP 11 416, Niamey, Republic of Niger*

^b *Cenid-Raspa-INIFAP, AP225-3, 35 071 Gomez Palacio, Dgo, Mexico*

^c *Laboratoire de Géographie Physique CNRS UMR 8591, 1, place Aristide Briand, 92195, Meudon cedex, France*

^d *Laboratoire des Sciences du Sol, CISM, Université de Savoie, 73 379, Le Bourget du Lac cedex, France*

^e *SEMARNAT, Bd M. Aleman, no. 900, Col. Constituyentes, Cd Lerdo, 35150, Durango State, Mexico*

^f *LTHE Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement, BP 53, 38 041 Grenoble cedex 9, France*

Received 20 July 2006; received in revised form 19 June 2007; accepted 16 July 2007

Abstract

As most mountains in tropical and subtropical zones, the Western Sierra Madre suffers active present erosion, which may create some constraints to the social and economic development in the area.

The objectives of this study of soil degradation in the Western Sierra Madre, are to determine the respective roles of gully and sheet erosion. This research is based on field observations, field measurements of runoff and, soil losses at the plot, as well as the watershed scales as an analysis of an exhaustive census of the few gullies located in an experimental area.

Measured soil losses in the Western Sierra Madre are high although there are few gullies. Most of the sediment yield seems to originate in widespread degraded areas where stoniness is the main evidence of a previous stage of erosion. Previously overgrazing and deforestation were determined as the factors of the appearance of new soil surface characteristics which explain the high runoff and sediment productions. The soil compacted by cattle trampling reduces infiltration. The decrease of the vegetation cover triggers a rise in the splash effect and thus, a soil sealing.

These processes induce an increase in runoff and soil losses. The main erosion type has been described as sheet erosion: it is characterised by the removal of fine soil particles and the remains of gravels, pebbles and blocks, which constitute a pavement on the soil. Gullies generally appear on the bottom of wide valleys and depressions, where soils are thick. It is shown that sheet erosion is two orders of magnitude higher than gully erosion at the hillslope scale.

Due to the spatial distribution of land use and the geological context such as the heavily degraded areas close to the main rivers, the reduction of runoff and soil loss rates within the extension of a considered area, commonly observed in hydrology, only applies up to the elementary catchments scale (1 to 50 km²). Above this area, runoff coefficient and soil loss rates increase.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Overgrazing; Soil surface features; Sheet erosion; Gully erosion; Land use changes; Western Sierra Madre

1. Introduction

Gully erosion is widespread in mountainous areas, and has attracted the interest of a large number of researchers, in the

Alps (Descroix and Olivry, 2002; Strunk, 2003; see a review in Descroix and Mathys, 2003) as well as in others mountains, the Andes (Coppus and Imeson, 2001, Vanacker et al., 2003a), or in Asian mountains (Chaplot et al., 2005; Wu and Cheng, 2005) and in African ones (Morgan and Mugomezulu, 2003; Moeyersons, 2003), more generally in the whole world (Kirkby and Morgan, 1978). Gully erosion is particularly widespread in tropical or Mediterranean regions, mainly due to lithology and climate. Roose and De Noni (1998) showed that on

* Corresponding author. Tel.: +227 20 75 26 10; fax: +227 20 75 28 04.

E-mail addresses: descroix@ird.ne (L. Descroix),
david.viramontes@wanadoo.fr (D. Veramontes).

Review

The effect of grass buffer strips on phosphorus dynamics—A critical review and synthesis as a basis for application in agricultural landscapes in France

J.M. Dorioz^{a,*}, D. Wang^b, J. Poulenard^c, D. Trévisan^a

^a *Institut National de la Recherche Agronomique, 75 Avenue de Corzent, BP 511, F74203 Thonon les Bains, France*

^b *The Rubenstein School of Environment and Natural Resources, University of Vermont, Burlington, VT 05405, USA*

^c *Université de Savoie, F73376 le Bourget du Lac, France*

Received 13 July 2005; received in revised form 15 March 2006; accepted 21 March 2006

Available online 15 May 2006

Abstract

Recommending the use of “grass buffer strips” to control diffuse P transfer has become well accepted among extension advisors, agricultural consultants, planners, and other practitioners that influence the structure of the agricultural landscape. These grassed areas are put in place to capture the P contained in runoff from source fields. They are designed to function as a filter and a sediment trap although it is often unclear what the long-term disposition of the accumulated P may be. The objective of this work was to determine if the available scientific literature justifies the continued recommendation of this approach in the prevention of phosphorus movement from agricultural soils to surface waters. We employed a theoretical analysis of the mechanisms of the buffering effect and the specific behaviour of phosphorus in typical grass buffer strips to establish the critical set of literature applicable to this question. An adequate body of literature exists describing many aspects of P dynamics and the short-term functioning of grass buffer strips over their seasonal cycles. Despite variable results in a diversity of landscape contexts, overall, the use of grass buffer strips appears to provide useful short-term functions in the reduction of P transport to surface waters. Long-term benefits remain questionable given the relatively short-term use of this approach in P reduction and the lack of long-term experimental results, but this current lack of data is not sufficient to deter the continued incorporation of grass buffer strips in the landscape of French agricultural. Additionally, a more comprehensive conceptual model integrating the short-term functioning of grass buffer strips with seasonal cycles and the long-term consequences of cumulative storage emerged from our synthesis.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Phosphorus; Diffuse pollution; Grass buffer strip; Agriculture

Contents

1. Introduction	5
2. Theoretical framework	6
2.1. Defining a buffer effect	6
2.2. The biogeochemical behaviour of phosphorus and its implications for grass buffer strips	7
2.2.1. Nature of P and key processes of transformation	7
2.2.2. Variables influencing P dynamics	7
2.2.3. Environmental reactivity of P	8
2.3. Grass buffer strips: identifying compartments and their functioning	8

* Corresponding author. Tel.: +33 45 026 7819; fax: +33 45 026 0760.

E-mail address: dorioz@thonon.inra.fr (J.M. Dorioz).

SOIL PHYSICO-CHEMICAL CHANGES FOLLOWING APPLICATION OF MUNICIPAL SOLID WASTE LEACHATES TO GRASSLANDS

RAPHAËL GROS^{1,*}, JÉRÔME POULENARD², LUCILE JOCTEUR MONROZIER³
and PIERRE FAIVRE²

¹Laboratoire d'Ecologie Microbienne, IMEP (UMR CNRS 6112), Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences de St-Jérôme, Boite 452-13397 Marseille Cedex 20 France; ²Laboratoire des Sciences du Sol, CISM, Université de Savoie 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France; ³Laboratoire d'Ecologie Microbienne, UMR CNRS 5557, Bat. Gregoir Mendel, 16 rue Dubois Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

(*author for correspondence, e-mail: raphael.gros@univ.u-3mrs.fr; Fax: +4.91.28.81.90)

(Received 4 March 2004; accepted 27 July 2005)

Abstract. Concerns about the use of residues from municipal solid waste incinerators (MSWI) in construction materials usually focus on the potential for heavy metals and organic chemicals to leach into drainage waters under the influence of rain. We hypothesised that high level of salts in the MSWI leachates may cause more of a problem, particularly on soil physico-chemical properties. Both bottom ash (BA) and Solidified Air Pollution Control residue (SAPCr) leachates were added to experimental grassland plots. The amounts of Na⁺ increased by up to 13% in soils supplemented with each leachate. A decrease of the soil total porosity (−14%) was evidence of a subsequent adverse physical effect of this strong salinity. The potential for the grass cover type (species composition or density) to limit this adverse effect was discussed. Laboratory tests allowed us to determine that undiluted SAPCr induced slaking of aggregates accompanied by a strong decrease of aggregate stability, to 49% of control values. Undiluted BA induced dispersion of clays and others fine particles, which are then dislodged and transported into pores, causing blockage and decreasing total porosity. Clay dispersion followed by aggregate collapse occurred when soil solution contaminated by SAPCr was diluted by rainwater. This work stressed the importance of accounting for mineral contaminants, such as salts, when conducting an assessment of waste reuse scenarios.

Keywords: aggregate stability, porosity, salts, soil quality, waste leachates

1. Introduction

Municipal waste incineration processes generate solid residues, e.g. Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI), Bottom Ash (BA), and Air Pollution Control residue (APCr). As a result of recent developments in waste management, considerations have been given to the re-use of these wastes in the building construction industry (Van der Sloot *et al.*, 2001; Mangialardi *et al.*, 1999). Such use in civil engineering, however, raises concerns about the dissemination of contaminants in the environment after exposure in the short and longer term to weathering by rain water, and on their effects on environmental quality. Indeed, leachates from MSWI materials have complex and variable mineral composition (Wiles, 1996; Park *et al.*,

Water repellency of volcanic ash soils from Ecuadorian páramo: effect of water content and characteristics of hydrophobic organic matter

J. POULENARD^{a,b}, J. C. MICHEL^c, F. BARTOLI^{b,d}, J. M. PORTAL^{b,e} & P. PODWOJEWSKI^f

^aUMR CARTEL, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, ^bCentre de Pédologie Biologique CNRS, BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, ^cUnité Mixte de Recherche A462 SAGAH Sciences Agronomiques Appliquées à l'Horticulture, 42 rue Georges Morel, 49071 Beaucazé Cedex, ^dLaboratoire Sols et Environnement ENSAIA-INRA, BP 172, 54505 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, ^eCentre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques CNRS, BP 20, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, and ^fIRD, 32 avenue Henri Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France

Summary

Water repellency of volcanic ash soils from the Ecuadorian páramo was studied by a combination of extraction and analysis of water-repellent products, Molarity Ethanol Droplet values, water contact-angle measurements by capillary rise, and N₂ adsorption isotherms. The undried samples studied are hydrophilic, but exhibit water repellency after moderate drying (48 hours at 30°C). The advancing water contact-angle measured by capillary rise varies from 78° to 89°. These water contact-angles decrease strongly after extraction of organic materials by an isopropanol–water mixture. Elemental analysis, infrared spectra and gas chromatography-mass spectrometry analyses were used to characterize the extracts. The results show that long-chain fatty acids and more complex non-polar alkyl components (waxes) are the main water-repellent materials. The deposition of such extracted materials onto hydrophilic sand leads to the rapid increase of water contact-angle until values close to those measured on the soil samples are achieved. Assuming a coating of the mineral surface by organic hydrophobic products and using Cassie's law, the water contact-angle of extracted materials was computed. The values ranged from 100° to 157°. Nitrogen specific surface areas of the soils studied were very small, indicating a low adsorbent–adsorbate interaction on hydrophobic surfaces. These results partially validate the hypothesis of water-repellent materials that occur as coatings at least after a drying process.

Introduction

Occurrence of water repellency has been extensively reported in many countries and soil types (e.g. the reviews of DeBano, 1981, 2000 and Doerr *et al.*, 2000) and in a wide range of soil textures and amounts of organic matter, as follows: peat soils (Valat *et al.*, 1991; Michel *et al.*, 2001), sandy soils (Miller & Wilkinson, 1977; Dekker & Ritsema, 1994; Franco *et al.*, 1995) or clayey soils (Dekker, 1998; de Jonge *et al.*, 1999; Doerr *et al.*, 2000). Although some studies have shown the occurrence of water repellency in soils of high water content (King, 1981; Jex *et al.*, 1985; de Jonge *et al.*, 1999) most studies indicate that soils are most repellent when dry and least repellent or non-repellent (hydrophilic) when moist (e.g. DeBano, 1981, 2000; Dekker & Ritsema, 1994; Dekker, 1998; Doerr & Thomas, 2000; Michel *et al.*, 2001). However, the reported critical soil

moisture thresholds demarcating water-repellent and non-repellent conditions vary widely (e.g. Tschapek, 1984; Dekker & Ritsema, 1994; Doerr & Thomas, 2000) and the exact relationship between hydrophobicity and soil moisture remains far from understood.

On the other hand, the development of water repellency in soils is largely related to the content and the composition of soil organic matter (see Doerr *et al.*, 2000, and references therein). Various authors have emphasized the role of humic substances, such as humic acids (Savage *et al.*, 1969; Tschapek *et al.*, 1973; Jouany, 1991) and fulvic acids (Miller & Wilkinson, 1977), on the development of hydrophobic behaviour. Other studies have provided evidence of the role played by more specific organic materials in water repellency in soils, such as lipids (Ma'shum *et al.*, 1988; Capriel, 1997; Horne & McIntosh, 2000), waxes (Franco *et al.*, 1995) or the global aliphatics soil fraction (Savage *et al.*, 1972; Capriel *et al.*, 1995). Further research on the relationships between water content, water repellency and

Correspondence: J. Poulenard. E-mail: Jerome.Poulenard@univ-savoie.fr
Received 29 May 2003; revised version accepted 20 November 2003



Characteristics of non-allophanic Andisols with hydric properties from the Ecuadorian páramos[☆]

Jérôme Poulénard^{a,*}, Pascal Podwojewski^b, Adrien Jules Herbillon^{a,c}

^aCentre de Pédologie Biologique, UPR CNRS-Université Henri Poincaré Nancy I, 17, rue ND des pauvres BP 5, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France

^bIRD, 32, Avenue Varagnat, 93143 Bondy cedex, France

^cUnité des Sciences du Sol, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 2/10, B 1348, Louvain la Neuve, Belgium

Abstract

So far, the occurrence of hydric properties (i.e. water retention values at 1500 kPa matrix potential larger than 1000 g kg⁻¹) has generally been reported in Andisols characterised by advanced stages of weathering. Moreover, as these properties are due to the presence of short-range-ordered (SRO) minerals, they are frequently better expressed in the subsurface than in the surface horizons of these Andisols. The present paper describes the characteristics of three Hydric Melanudands whose properties distinctly depart from those briefly summarised above. These soils have been found in some of high-altitude (3200–4000 m a.s.l.) páramos of Ecuador where they are likely to cover several thousands of km². They either derived from or have been rejuvenated by volcanic ash deposited more recently than 3000 years BP and they develop under climatic and vegetation conditions favouring exceptionally large accumulations of organic matter. As a consequence, the deep (50–80 cm) epipedons of these Melanudands exhibit an unusual combination of properties. Though rich in primary weatherable minerals and virtually devoid of allophane, these epipedons have nevertheless 1500 kPa water contents either close to or even much larger than 1000 g kg⁻¹. In these Hydric Melanudands, organic colloids are the constituents responsible for their large porosity. Hydric Andisols are known to experience important irreversible physical changes on drying and this behaviour, in turn, makes them very fragile. As the hydric properties occur here in surface horizons, these páramos soils are thus expected to be especially susceptible to any land use change.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Andisols; Páramos; Ecuador

1. Introduction

Amongst the Andisols (sensu [Soil Survey Staff, 1999](#)), those having hydric properties, i.e. water retention values at 1500 kPa larger than either 700 g kg⁻¹ (as in the hydric subgroups of the Andisol Order) or 1000 g kg⁻¹ (as in the Hydrudands) are known to be also the most fragile ([Warkentin et al., 1988](#)). These soils are indeed susceptible to the largest

[☆] We dedicate this paper to the memory of the late Claude Zebrowski, formerly Director of Research at ORSTOM-Quito, who died in a plane accident in April 1998. Claude was at the origin of the present study. During its materialization, we deeply missed both his kindness and his remarkable knowledge of Ecuador and its soils.

* Corresponding author. Laboratoire des Sciences du Sol, CISM, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France.

E-mail address: Jerome.Poulenard@univ-savoie.fr (J. Poulénard).

Overgrazing effects on vegetation cover and properties of volcanic ash soil in the páramo of Llangahua and La Esperanza (Tungurahua, Ecuador)

P. Podwojewski^{1*} J. Poulenard² T. Zambrana³ & R. Hofstede⁴

Abstract. The páramo is a high-altitude ecosystem of the northern Andes. The vegetation is continuous, with grasses as the dominant groundcover. Because of their high water retention, páramos play a fundamental role in water availability for all the population of the inter-Andean valleys. There are many studies of this specific ecosystem, but very few are focussed on overgrazing and its effect on vegetation and soil properties.

Intensive grazing started less than 20 years ago and was studied in a representative area in the western Cordillera of central Ecuador covered by recent volcanic ash deposits. Intensive sheep grazing has led to a strong decline in the number of plant species, the replacement of the tussock grass vegetation by a short carpet grass vegetation, and an increase of bare land. In that area, the upper 50 cm of Andisols are deeply affected by a convergent decrease of Al and Fe oxalate and pyrophosphate in soil extracts, carbon contents decrease from 100 g kg⁻¹ to less than 50 g kg⁻¹ in the humid zone, from 70 to 40 g kg⁻¹ in the dry zone and a reduction of water-retention capacity at -33 kPa matrix potential from 800 g kg⁻¹ to 200 g kg⁻¹ in humid zones, from 350 to less than 100 g kg⁻¹ in drier areas. They showed also a decrease in the macrostructure and the development of a highly water repellent microstructure. All these important transformations favour the development of aeolian erosion in dry areas, runoff on bare surfaces, and gully erosion on slopes. The role of the páramo in water-regulation of this ecosystem seems to have been adversely affected for the future.

Keywords: Overgrazing, grasslands, Andisols, volcanic soils, land degradation, Ecuador

INTRODUCTION

The páramo is a high altitude grassland ecosystem, located in the northern part of the Andes (Venezuela, Colombia and Ecuador), between the upper line of the closed Andean forest (± 3500 m a.s.l.) and the permanent snow line (± 4500 m a.s.l.). The vegetation is continuous, xeromorphic, characteristically consisting of extensive tussock grass communities which have a high number of species endemic to this ecosystem (Luteyn *et al.* 1992; Luteyn 1999; Jørgensen & Ulloa Ulloa 1994). The vegetation is usually developed on Holocene volcanic ash deposits which are exposed in the northern half of Ecuador. The high water-retention capacity of these soils and their associated specific vegetation give to the páramo an important role as a regulator of water

availability for the population in the Central Inter-cordillera Valley (Guhl 1968; Luteyn *et al.* 1992). In Ecuador, due to a rapid increase of the rural population, especially after the agrarian reform in the sixties, much of the páramo area is degraded in the lower areas by overgrazing, fire or cultivation.

In the central Sierra, a representative area of 25 000 ha, between 3400 and 4100 m a.s.l. was located which included our study zone. After the land redistribution, between 1977 and 1989 the area of cultivated land increased by 3.8 times on zones above 3600 m a.s.l. (Table 1). At the same time the local population doubled which suggests a decrease in productivity, leading to an increase of total area grazed in order to maintain income level (De Noni & Viennot 1993). The main consequence of this land pressure is that the area above 3600 m a.s.l. available for grazing is shrinking while the population is increasing. Moreover, the main economic interest of the sheep farmers is the manure, which is sold to fruit growers in the Inter-Cordillera Valley, so that the quality of the herd is less important than the quantity. This

¹IRD, 213 avenue H. Varagnat 93143 Bondy cedex France. ²CISM-Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France. ³Casilla 1707, La-Paz, Bolivia. ⁴Proyecto Páramo, Últimas noticias N37-78 y El Comercio, Quito, Ecuador.

*Corresponding author: E-mail: podwo@bondy.ird.fr

Shrinkage and drainage in aggregates of volcanic soils: a new approach combining mercury porosimetry and vacuum drying kinetics

J. POULENARD, F. BARTOLI & G. BURTIN

Centre de Pédologie Biologique du CNRS associé à l'Université de Nancy I, BP 5, 54 501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France

Summary

The topsoils of Andisols in the wet high altitude grasslands (páramos) of Ecuador have shrunk after recent changes from permanent grassland to agriculture. The question arises as to whether all Andisols in the region behave in the same way. We have therefore studied the shrinkage on drying of topsoils from four representative types of Andisol in the páramos using a combination of drying kinetics and mercury porosimetry. We aimed to identify and quantify the pore volumes that participate in either drainage or shrinkage or both. The key concept of hierarchical dual porosity of soils used to interpret the shrinkage curves was partly validated, but we also identified more complex relations between drainage, shrinkage and structure. We found that the older was the soil, the more weathered it was, and, consequently, the greater its aggregation and porosity. In turn, the total volumetric shrinkage was controlled by the initial void ratio of the wet soil samples. Our results also show that the solid–pore interfaces of the volcanic soil aggregates were less accessible after shrinkage than before.

Introduction

The Andisols of the páramos are characterized by their large water retention capacities. Large quantities of rain can be stored in the soil during wet periods to be released later (Luteyn, 1992). Recent agricultural development of the páramos has involved grass burning, grazing and tillage. The topsoils, which were always moist under natural grass, have dried as a result, so causing drastic changes in their physical properties.

Drying of clayey or volcanic soils results in the formation of shrinkage cracks through which water flows rapidly. The intensity of the shrinkage process varies as a function of (i) the amount and nature of clays, (ii) the kind of land use change, whether deforestation or cultivation (e.g. Pla Sentis, 1992), or (iii) changes of agricultural practices (e.g. McGarry & Daniells, 1987; McGarry & Smith, 1988). We have focused on the specific effect of weathering intensity of the Andisols on soil shrinkage.

Various methods have been used to record the kinetics of soil shrinkage, including the displacement in water of the soil volume wrapped in a flexible rubber membrane (Tariq & Durnford, 1993) and the continuous two-dimensional recording of soil volume using vertical and horizontal laser spot sensors (Braudeau *et al.*, 1999). Most studies of soil shrinkage kinetics have been carried out at air temperatures of approximately 25°C

(e.g. McGarry & Daniells, 1987; McGarry & Malafant, 1987; Tariq & Durnford, 1993; Crescimanno & Provenzano, 1999) or at controlled oven temperatures of 30°C (e.g. Braudeau *et al.*, 1999), often after either saturation or equilibration at matric potentials of -0.1 or -0.2 kPa. This gives a shrinkage curve (i.e. the graph of volume against soil water content), which has long been divided into three shrinkage zones – structural, normal and residual (Haines, 1923; Lauritzen & Stewart, 1941). The first two zones were recently identified by Braudeau and co-workers (Braudeau, 1988; Braudeau & Bruand, 1993; Braudeau *et al.*, 1999) using the concept of hierarchical dual porosity as suggested by Brewer (1964): (i) micropores between particles and microaggregates belonging to the elementary fabric units, and (ii) macropores between these units of fabric. When a fully saturated soil dries, the decrease in volume during the first stage of shrinkage is entirely attributed to the shrinkage of the large pores. As the soil continues to dry the smaller pores shrink, and there is a decrease in total microporosity. Drainage can be divided similarly into two corresponding stages. At first readily mobile water moves quickly into the macropore network, whereas during the second stage so-called ‘immobile’ water moves slowly through the network of micropores (e.g. van Genuchten & Wierenga, 1976; Chen *et al.*, 1993). Recently, Mori *et al.* (1999) were able to validate this hierarchical functional model of soil porosity by optimizing soft X-ray radiography (resolution down to $42\mu\text{m}$ pore size) and by characterizing each water transport phase by its pore geometry (image analysis) and its

Correspondence: F. Bartoli. E-mail: bartoli@cpb.cnrs-nancy.fr

Received 18 January 2001; revised version accepted 24 December 2001



Runoff and soil erosion under rainfall simulation of Andisols from the Ecuadorian *Páramo*: effect of tillage and burning

Jérôme Poulenard^{a,b,*}, Pascal Podwojewski^b, Jean-Louis Janeau^c,
Jean Collinet^d

^a Centre de Pédologie Biologique (CNRS), 17, rue ND des pauvres, BP 5,
54501 Vandoeuvre les Nancy, France

^b IRD 32, Av. H. Varagnat 93143, Bondy, France

^c IRD IBSRAM-MSEC, Project. P.O. Box 9-109, Jatujak, Bangkok 10900, Thailand

^d IRD Tunis, BP 434, 1004 Tunis, El Menzah, Tunisia

Received 8 November 1999; received in revised form 26 February 2001; accepted 27 March 2001

Abstract

In northern Ecuador, soils of high altitude grasslands (*páramos*) are mainly non-allophanic Andisols developed on Holocene volcanic ash. These soils have a high water retention capacity and are the “water tank” of central Ecuador. To assess the effect of land use (burning and tillage) on soil hydrodynamic properties, rainfall simulation was conducted at two different sites. At Pichincha near Quito, the simulation was conducted on a recent volcanic ash soil comparing natural, tilled and burned plots. At El Angel, the simulation was conducted on a mature non-allophanic Andisol comparing natural, recently tilled and formerly cultivated plots.

On natural plots, the infiltration rate was very high and sediment loss very low. Results for infiltration rate and runoff indicated that land use change on *páramos* increased runoff flow and reduced saturated hydraulic conductivity. Superficial reorganisation of the soil surfaces occurred on tilled plots at both sites. This crusting process was fast and resulted in surfaces with very low conductivity at Pichincha. The same processes seemed to be slower at El Angel. The soil surface of recent Andisols at Pichincha was prone to crusting whereas the mature Andisol, at El Angel,

* Corresponding author. Centre de Pédologie Biologique (CNRS), 17, rue ND des pauvres, BP 5, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France.

E-mail address: poulenard@wanadoo.fr (J. Poulenard).